

Zersetzung von Diazoalkanen
durch Photolyse, Thermolyse, Protonen- und
Metallsalzkatalyse

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Klaus Horn

aus Waltershausen/Thüringen

Marburg 1967

**Zersetzung von Diazoalkanen
durch Photolyse, Thermolyse, Protonen- und
Metallsalzkatalyse**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Klaus Horn

aus Waltershausen/Thüringen

Marburg 1967



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Philipps-Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am 21. Juni 1967

Tag der mündlichen Prüfung am 28. Juni 1967

Berichterstatter: Prof. Dr. W. K i r m s e

Mitberichterstatter: Prof. Dr. K. D i m r o t h

Meiner lieben Mutter gewidmet

1. Meinem liebsten Mutter, der ich mich
 gewidmet habe

2. Meinem liebsten Mutter, der ich mich
 gewidmet habe

3. Meinem liebsten Mutter, der ich mich
 gewidmet habe

4. Meinem liebsten Mutter, der ich mich
 gewidmet habe

5. Meinem liebsten Mutter, der ich mich
 gewidmet habe

6. Meinem liebsten Mutter, der ich mich
 gewidmet habe

7. Meinem liebsten Mutter, der ich mich
 gewidmet habe

8. Meinem liebsten Mutter, der ich mich
 gewidmet habe

9. Meinem liebsten Mutter, der ich mich
 gewidmet habe

10. Meinem liebsten Mutter, der ich mich
 gewidmet habe

11. Meinem liebsten Mutter, der ich mich
 gewidmet habe

12. Meinem liebsten Mutter, der ich mich
 gewidmet habe

13. Meinem liebsten Mutter, der ich mich
 gewidmet habe

14. Meinem liebsten Mutter, der ich mich
 gewidmet habe

15. Meinem liebsten Mutter, der ich mich
 gewidmet habe

16. Meinem liebsten Mutter, der ich mich
 gewidmet habe

17. Meinem liebsten Mutter, der ich mich
 gewidmet habe

18. Meinem liebsten Mutter, der ich mich
 gewidmet habe

19. Meinem liebsten Mutter, der ich mich
 gewidmet habe

20. Meinem liebsten Mutter, der ich mich
 gewidmet habe



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554417_0043

Inhaltsverzeichnis

	Seite
<u>1. Struktur und allgemeine Reaktionsprinzipien der Diazoalkane</u>	1
<u>2. Aufgabenstellung der Arbeit</u>	3
<u>3. Photolyse und Thermolyse der Diazoalkane. Thermolysen der Tosylhydrazon-Lithium-Salze. Thermolysen nach Bamford-Stevens</u>	4
3.1. Carbene durch Photolyse und Thermolyse von Diazoalkanen	4
3.2. Energieinhalt der Carbene. Singulett und Triplett-Carbene	5
3.3. Ergebnisse der Photolyse der hier untersuchten Diazoalkane. Vergleiche mit der alkalisch-thermischen Zersetzung der Tosylhydrazone	7
3.3.1. Intramolekulare Reaktionsprodukte	7
3.3.1.1. Cyclopropanausbeuten	7
3.3.1.2. Cyclopropanverteilung	9
3.3.1.3. Olefinbildung	11
3.3.2. Diskussion der Ergebnisse intramolekularer Reaktionen	12
3.4. Zur Frage der Identität der Bamford-Stevens-Reaktion und der Thermolyse der isolierten Diazoalkane in Gegenwart von Basen	17
<u>4. Protonenkatalysierte Reaktionen der Diazoalkane</u>	20
4.1. Reaktionsprinzipien	20
4.1.1. Wagner-Meerwein-Umlagerungen bei Diazo n e o alkanen	20
4.1.2. Demjanow-Umlagerungen bei Diazoalkanen mit β -Wasserstoff	21
4.2. Intramolekulare Reaktionsprodukte	23
4.2.1. Protonenkatalysierte Zersetzung der Diazo n e o alkanen	23
4.2.1.1. Olefine	23
4.2.1.1.1. Wanderungstendenzen unterschiedlicher Alkylgruppen	23
4.2.1.1.2. Verhältnis der 2-Alkene zu den 1-Alkenen	27

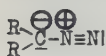
	Seite
4.2.1.2.	Cyclopropanbildung bei der protonenkatalysierten Zersetzung von Diazo n e o alkanen 31
4.2.2.	Protonenkatalysierte Zersetzung der Diazoalkane mit β -Wasserstoff 31
4.2.2.1.	Olefinbildung durch Wasserstoffverschiebung 31
4.2.2.2.	Sextettumlagerungen 33
4.2.2.2.1.	Alkylwanderungen (Ringerweiterungen) 33
4.2.2.2.2.	Cyclopropanbildung 34
4.3.	Intermolekulare Reaktionsprodukte 36
4.3.1.	Umsetzungen des Diazoneopentans mit Carbonsäuren, Methanol, Phenol und Thiophenol 36
4.3.2.	Umsetzung von Diazoneopentan mit Gemischen aus Phenol und Thiophenol 39
<u>5.</u>	<u>Metallsalzkatalysierte Reaktionen der Diazoalkane</u> 42
5.1.	Metallsalzkatalysen des Diazomethans 42
5.2.	Metallsalzkatalyse von Homologen des Diazomethans 46
5.3.	Metallsalzkatalysierte Zersetzung der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Diazoalkane 47
5.3.1.	Intramolekulare Reaktionsprodukte: Bildung von Olefinen und Cyclopropanen im Verlauf der Katalysereaktionen 47
5.3.2.	Abhängigkeit des Katalyseverlaufs von der Art der Zersetzungskatalysatoren 53
5.3.2.1.	Kupfer- und Silbersalze 53
5.3.2.2.	Andere Metallsalzkatalysatoren 55
5.3.2.3.	Nicht- oder schlecht wirksame Katalysatoren 56
5.3.3.	Zum Mechanismus der Metallsalzkatalyse 57
5.3.3.1.	Homogenität der Katalyse 57
5.3.3.2.	Abhängigkeit des Katalyseverlaufs vom Orbitalsystem der Kationen 57

	Seite
5.3.3.3. Wechselwirkung der katalysierenden Kationen und des α -C-Atoms der Diazoalkane. Carbenoide und Metallo-Carboniumionen als Zwischenprodukte	58
5.3.3.4. Zum Energieinhalt der Carbenoide	62
5.3.3.4.1. Auswirkung auf die Cyclopropanbildung und die Hydridverschiebung	62
5.3.3.4.2. Auswirkung auf die Alkylwanderung	68
5.3.4. Bildung intermolekularer Reaktionsprodukte	68
5.4. Metallsalzkatalyse der Diazoalkane und α -Eliminierung an Halogen- u. geminalen Dihalogenalkanen	69
<u>6. Thermolyse in protischen Lösungsmitteln</u>	74
6.1. Thermolyse in Diglyme mit Octanol-zusätzen	74
6.2. Thermolyse in verschiedenen Alkoholen	75
6.3. Diskussion der Ergebnisse	77
<u>7. Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse</u>	82
7.1. Photolyse	82
7.2. Thermolyse der Diazoalkane und der Tosylhydrazon-Lithium-Salze in Diglyme in Gegenwart von Basen	83
7.3. Protonenkatalyse	83
7.4. Metallsalzkatalysierte Zersetzung von Diazoalkanen	84
7.5. Thermolyse in protischen Lösungsmitteln	86
7.6. Schlußbetrachtung	86
<u>8. Experimenteller Teil</u>	88
8.1. Darstellung der Diazoalkane	88
8.1.1. Darstellung der Diazoalkane über die Lithiumsalze der Tosylhydrazone	88
8.1.1.1. Darstellung der Tosylhydrazone	88
8.1.1.2. Darstellung ihrer Lithiumsalze	89
8.1.1.3. Thermische Zersetzung der Tosylhydrazon-Lithium-Salze und Darstellung der Diazoverbindungen	89

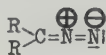
8.1.1.4.	Redestillation der Diazoalkane	90
8.1.1.5.	Titration der Diazoalkane und Ausbeutenbestimmung	90
8.2.	Reinheit der Diazoverbindungen	91
8.3.	Umsetzungen der Diazoalkane	93
8.3.1.	Photolyse	93
8.3.2.	Thermolyse der Diazoalkane bzw. der Tosylhydrazon-Lithium-Salze	94
8.3.3.	Bamford-Stevens-Reaktionen der Tosylhydrazone	94
8.3.4.	Thermolyse in protischen Lösungsmitteln	94
8.3.5.	Katalytische Zersetzungen durch Metallsalze und Protonen	95
8.4.	Analysenmethodik	95
8.5.	Auswertung der Gaschromatogramme	96
8.5.1.	Allgemeines	96
8.5.2.	Identifizierung der intramolekularen Reaktionsprodukte	97
8.5.3.	Bestimmung der Ausbeuten an intramolekularen Reaktionsprodukten	98
8.5.4.	Ausbeuten an intermolekularen Reaktionsprodukten	99
8.5.4.1.	Produkte aus Photolyse und Cu-Salz-Katalyse	99
8.5.4.2.	Produkte aus der Zersetzung durch Carbonsäuren, Phenol, Methanol u. Thiophenol	100
8.6.	Präparative gaschromatographische Abtrennung einiger Estergemische aus der protonenkatalysierten Zersetzung von Diazoneopentan mit Essigsäure und Trifluoressigsäure	101
8.7.	Darstellung einiger Vergleichssubstanzen	102
9.	Literaturnachweis	105

1. Struktur und allgemeine Reaktionsprinzipien der Diazoalkane

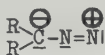
Die Diazoalkane können durch eine Reihe mesomerer Grenzstrukturen charakterisiert werden:



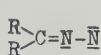
A



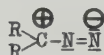
B



C



D



E

Die verschiedenen Mesomerieformeln geben einerseits schematisch die für die Diazoalkane angenommene π -Elektronendelokalisierung wieder, andererseits lassen sie eine Reihe für die Diazoalkane typischer Reaktionen verständlich erscheinen.

Die Grenzformeln A und C veranschaulichen, daß elektrophile Reaktionspartner an dem die Diazogruppe tragenden α -C-Atom angreifen können.

Daß ein elektrophiler Angriff auch am äußeren Stickstoffatom erfolgen kann, wird durch die Grenzformeln B und E verständlich.

Auch nucleophile Partner können am α -C-Atom (Grenzstruktur E) oder am äußeren N-Atom (Grenzstruktur C) angreifen.

Die Sichtung des über die Reaktionen der Diazoalkane zusammengetragenen Materials¹⁾ zeigt, daß diejenigen Reaktionen, die über einen elektrophilen Angriff auf die Diazoverbindung erfolgen, weitaus überwiegen. Unter diesen Reaktionen überwiegen wiederum die Fälle, in denen die elektrophilen Partner am α -C-Atom angreifen.

In den meisten Fällen ist der elektrophile Angriff auf das α -C-Atom eines Diazoalkans mit der Eliminierung der Diazogruppe als Stickstoff verbunden. Nach

dem Angriff einer Lewis-Säure oder eines Protons ist die energetisch günstige Elektronendelokalisierung im C-N-N-System wegen der erfolgten Umhybridisierung am α -C-Atom aufgehoben. Das entstandene aliphatische Diazoniumion ist äußerst unbeständig und bildet unter Stickstoffeliminierung ein Carboniumion, das weiteren Folgereaktionen unterliegt.

Die Stickstoffentwicklung aus Diazoalkanen kann auch durch Einwirkung von Licht- und Wärmeenergie erfolgen. Bei solchen Reaktionen verbleibt ein ungeladenes Molekül, dessen α -C-Atom ein Elektronensextett aufweist. Moleküle dieser Art werden als Carbene oder Methylene bezeichnet. Sie sind sehr unbeständig (Lebensdauer des Methylcarbens etwa $7 \cdot 10^{-10}$ sec.) und unterliegen charakteristischen Folgereaktionen, die vom Bestreben der Moleküle gekennzeichnet sind, das vorhandene Elektronensextett aufzufüllen.

Auf spezielle Eigenschaften und Reaktionen der Carbene wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit noch eingegangen werden. Eine ausführliche Übersicht über die Carben-Chemie ist vor einiger Zeit erschienen²⁾.

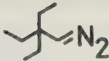
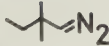
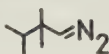
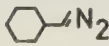
2. Aufgabenstellung der Arbeit

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit bestand darin, das Verhalten einiger primärer Diazoalkane gegenüber der Einwirkung einerseits von Licht- und Wärmeenergie und andererseits von Protonen und Metallkationen zu studieren.

Von Interesse war dabei, inwieweit die Ergebnisse der Photolyse der Diazoalkane mit den Ergebnissen ihrer Thermolyse bzw. der thermischen Zersetzung von Aldehyd- α -silyldiazonnatriumsalzen ("in-situ-Darstellung" der Diazoalkane) übereinstimmen.

Weiterhin sollte festgestellt werden, ob -in Analogie zu Beobachtungen am Diazomethan- Metallsalzkatalysen höherer Diazoalkane ebenfalls zu "carbenoiden" Reaktionen führen würden.

Alle untersuchten Diazoalkane wurden in Lösung dargestellt. Im einzelnen wurden folgende primären Diazoalkane untersucht:

Nr.	kurzformel	Bezeichnung
I		2,2-Dimethyldiazopropan, Diazoneopentan
II		1-Diazo-2,2-diäthylbutan
III		1-Diazo-2,2-dimethylbutan
IV		1-Diazo-2,2,3-trimethyl- butan
V		1-Diazo-2-äthylbutan
VI		1-Diazo-n-pentan
VII		Cyclohexyldiazomethan

3. Photolyse und Thermolyse der Diazoalkane. Thermolysen der Tosylhydrazon-Lithium-Salze. Thermolysen nach Bamford-Stevens.

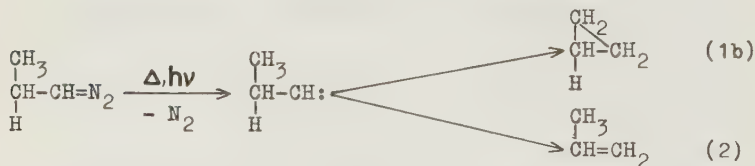
3.1. Carbene durch Photolyse und Thermolyse von Diazoalkanen.

Photolyse und Thermolyse der Diazoalkane leiten in aprotischen Lösungsmitteln oder in der Gasphase nach heutigen Vorstellungen²⁾ Carbenreaktionen ein. Das Auftreten von Carbenen macht sich durch eine Reihe charakteristischer Folgereaktionen bemerkbar, zu denen vor allem die sog. Einschleibsreaktion und die Hydridverschiebung zählt.

Die Einschleibsreaktion besteht in der Lösung einer CH-Bindung, dem Übergang des Wasserstoffs zum Carben-Kohlenstoffatom und dessen Verknüpfung mit dem ersten Kohlenstoffatom (Gl. 1 a):



Bei höheren Alkylcarbenen, die vorzugsweise intramolekular reagieren, führt die Einschleibsreaktion fast immer zur Bildung von Cyclopropanen (Gl. 1 b):



$h\nu$ = Photolyse

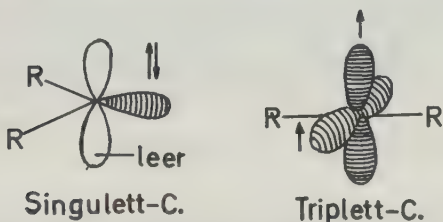
Δ = Thermolyse

Ist dem Carben-Kohlenstoffatom in β -Stellung ein Wasserstoffatom benachbart, so tritt neben die Einschleibsreaktion die 2.1-Hydridverschiebung (Gl. 2), die mit der Bildung eines Olefins verbunden ist.

Außer Cyclopropanen durch Einschleibungsreaktion und Olefinen durch 2.1-Hydrilverschiebung werden von bestimmten Carbenen ggf. weitere Produkte gebildet, darunter auch solche, die aus intermolekularen Reaktionen hervorgehen.

3.2. Energieinhalt der Carbene. Singulett- und Triplettcarbene.

Im allgemeinen wird die Auffassung vertreten, daß Photolyse und Thermolyse der Diazoalkane zu Carbenen führen, die im Singulett-Zustand vorliegen²⁾³⁾.



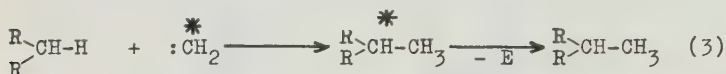
Von der zweiten Carben-Form, dem Triplett-Carben, unterscheidet sich das Singulett-Carben u.a. dadurch, daß es zwei gekoppelte Elektronen, also ein Elektronenpaar, enthält, während das Triplettcarben zwei spingleiche Elektronen besitzt. Die R-C-R-Bindung ist im Singulettcarben stärker gewinkelt als im Triplettcarben. Entsprechend strebt das erstere eine trigonal-planare Struktur an. Dies führt zur Ausbildung eines leeren p-Orbitals.

Energetisch liegt das Singulettcarben wahrscheinlich über dem Triplett-Zustand. Trotzdem ist der Übergang vom energiereicheren in den energieärmeren Zustand gehemmt. Die Alkylcarbene reagieren vorwiegend aus ihrem Singulett-Zustand.

Den aus Diazoalkanen durch Photolyse oder Thermolyse hervorgehenden Carbenen wird eine beträchtliche Überschußenergie zugeschrieben⁴⁾. Untersuchungen über den Einfluß der Überschußenergie sind vor allem am Methylen⁵⁾⁶⁾ durchgeführt worden.

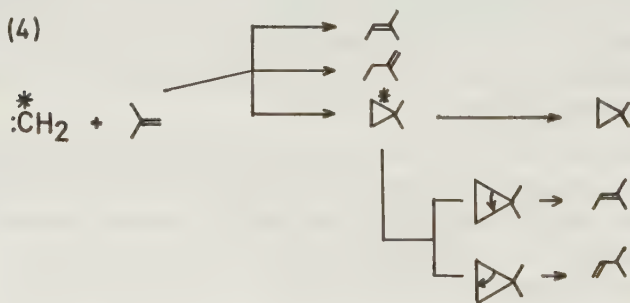
Aus Beobachtungen, die man bei der Photolyse von Diazomethanolösungen in Kohlenwasserstoffen gemacht hat, darf man schließen, daß schon die ersten Zusammenstöße des Methylens mit den Substratmolekeln zum Reaktionserfolg führen, so daß dem Methylen wenig Zeit bleibt, seine Überschußenergie durch thermische Stöße abzugeben.

Die Überschußenergie des Methylens kann auf das Reaktionsprodukt übertragen werden⁴⁾. Dieses wiederum verliert die überschüssige Energie an die Umgebung (Gl. 3):



* = Überschußenergie (E) enthaltend

"Heiße" Reaktionsprodukte entstehen auch bei der Addition photochemisch oder thermolytisch erzeugten Methylens an Olefine. Nachfolgendes Schema (4) gibt die Verhältnisse bei der Reaktion photolytisch erzeugten Methylens mit Isobuten in der Gasphase wieder³⁾⁴⁾:



Das zunächst entstehende Cyclopropan enthält beträchtliche Überschußenergie, die es einerseits durch thermische Stöße an die Umgebung abgeben kann, die andererseits aber auch zur Ringöffnung führen kann, wobei ein drittes Olefin entsteht.

Man hat auch zeigen können, daß die Thermolyse von Di-

azomethan zu den gleichen Ergebnissen führt wie die Photolyse, und daraus geschlossen, daß das auf verschiedenen Wegen erzeugte Methylen gleiche Eigenschaften besitze⁷⁾.

Im allgemeinen wird angenommen, daß die Carbene überwiegend elektrophile Eigenschaften besitzen²⁾. Man erwartet daher, daß bei Einschleibungsreaktionen das Carben-Kohlenstoffatom C-H-Bindungen mit höherer Elektronendichte bevorzugt.

Indessen haben Untersuchungen am Methylen gezeigt, daß man nur selten die Bevorzugung sekundärer und tertiärer C-H-Bindungen gegenüber primären beobachten kann⁵⁾⁶⁾. Auch dieses unselektive Verhalten hat man auf den hohen Energieüberschuß der Methylenteilchen zurückgeführt.

3.3. Ergebnisse der Photolyse der hier untersuchten Diazoalkane. Vergleiche mit der alkalisch-thermischen Zersetzung der Tosylhydrazone.

3.3.1. Intramolekulare Reaktionsprodukte

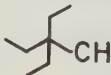
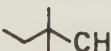
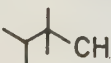
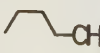
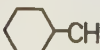
Die Tabelle 1 (Seite 8) enthält die Ergebnisse der photolytischen Zersetzung der auf Seite 3 zusammengestellten Diazoalkane.

Den Ergebnissen der Photolyse (UV-Licht aus Quecksilberdampf-Hoch- und Niederdruckbrennern) in inerten Lösungsmitteln gegenübergestellt sind die Ergebnisse der alkalisch-thermischen Zersetzung der Aldehydtosylhydrazone in Diglyme (Bamford-Stevens-Reaktion) 8)9)10), die im allgemeinen als "in-situ"-Thermolyse der Diazoalkane angesehen wird.

3.3.1.1. Cyclopropanausbeuten

Die Photolysen in der Gruppe der Diazoneoalkane fördern Cyclopropanausbeuten zwischen 51.6 und 63.5 %. Hingegen sind die Cyclopropanausbeuten, die bei der Bamford-Stevens-Zersetzung der entsprechenden Tosyl-

Tabelle 1 : Photolyse der Diazoalkane und Bamford-Stevens-Reaktion

Tabelle 1: Photolyse der Diazoalkane und Bamford-Stevens-Reaktion						
Carben	Art	% Cyclopropanbildung		% Weitere Photolyse-Produkte	% INTRAMOLEKULARE PRODUKTE	
		PHOTOLYSE	Bamford-Stevens			
 CH ₂		51.6 A, d	92.0 ¹⁰⁾	  46.6 1.8 (Ph.) 7.0 1.0 (BfSt) ¹⁰⁾	70	
 CH ₂		63.5 A, d	n. b.	  33.0 3.5	54	
 CH ₂		47.7 A, a	79.5 ⁹⁾	     Spur 37.9 Spur	83	
		$\frac{14.4}{62.1}$ A, a	$\frac{20.5}{100.0}$			
 CH ₂		58.5 A, b 52.1 B, c	94.0 ⁹⁾	    31.9 2.5 (Ab) Spuren	51 (b) 37 (c)	
		3.9 A, b 5.5 B, c	6.0			
 CH ₂		33.4 B, a	22.4 ⁹⁾	 57.8 (Ph.) 73.6 (BfSt)	62	
		9.8 B, a	4.0			
 CH ₂		25.5 B, a	9.6	   74.5 Spuren (Ph.) 91.4 Spuren (BfSt)	34	
 CH ₂		14.0 B, b	8.5 ⁹⁾	   84.0 1.0 1.0 (Ph.) 91.5 - - (BfSt)	n. b.	

A=Hg-Dampf-Niederdruckbrenner } UV
 B=Hg-Dampfhochdruckbrenner }
 Ph.=Photolyse
 BfSt=Bamford-Stevens-Reaktion

a=Methylcyclohexan, b=n-Pentan
 c=Äther, d=Diglyme

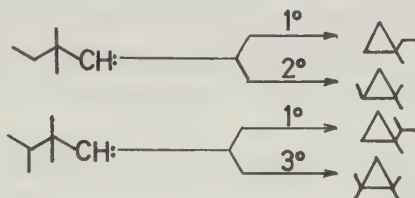
hydrazone erzielt werden, wesentlich höher⁹⁾⁺).

In der Gruppe der Diazoalkane mit β -Wasserstoff liefert die Photolyse wesentlich höhere Cyclopropanausbeuten als die Tosylhydrazozersetzung.

3.3.1.2. Cyclopropanverteilung

Diazoneoalkane III und IV

Durch Einschlebung in primäre (1°) und sekundäre (2°) bzw. tertiäre (3°) C-H-Bindungen können die aus den Diazonoalkanen III und IV entstehenden Carbene je zwei verschiedene Cyclopropane entstehen lassen:



Bei statistisch erfolgreicher Einschlebung wäre im ersten Fall ein $2^\circ/1^\circ$ -Produktverhältnis von 1:3, im zweiten Fall ein $3^\circ/1^\circ$ -Produktverhältnis von 1:6 zu erwarten.

Die alkalisch-thermische Tosylhydrazonzersetzung förderte dagegen Produktverhältnisse von 1:3.88 ($2^\circ/1^\circ$) und 1:24 ($3^\circ/1^\circ$)⁹⁾. Korrigiert man die Produktverhältnisse statistisch durch Berücksichtigung der unterschiedlichen Zahl der verschiedenartigen C-H-Bindungen, so erhält man sog. Konkurrenzkonstanten, die bei statistischer Einschlebung 1 betragen sollten, die bei den Bamford-Stevens-Zersetzungen aber nur 0.78 bzw. 0.38 betragen.

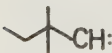
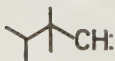
⁹⁾ Die genauen relativen Cyclopropananteile sind in der Arbeit von Kirmse und Wächtershäuser⁹⁾ nicht angegeben. Sie dürften nach persönlicher Auskunft zwischen 80 und 90 % der auf intramolekularem Reaktionsweg entstandenen Kohlenwasserstoffe ausmachen.

Daß die so erzeugten Carbene eine scheinbare Selektivität zugunsten primärer C-H-Bindungen aufwiesen, obwohl auf Grund der den Carbenen zugeschriebenen elektrophilen Eigenschaften²⁾ Selektivitäten zugunsten der sekundären und tertiären C-H-Bindungen erwartet worden waren, erklärten Kirmse und Wächtershäuser dadurch, daß die sterische Hinderung in den Übergangszuständen der Einschleibungsreaktion bei der Bildung der 2°- und 3°-Cyclopropane jeweils größer ist als bei der Bildung der 1°-Cyclopropane⁹⁾.

Die in gleicher Weise berechneten Konkurrenzkonstanten bei der Photolyse ergeben für die aus III und IV hervorgehenden Cyclopropane höhere Werte als die Tosylhydrazonzersetzung.

In der Tabelle 2 werden die unterschiedlichen Befunde noch einmal anschaulich zusammengefaßt.

Tabelle 2

Carben	 -Arten	Konkurrrz.	Reaktion	Konk.-Konst.
 CH:	 	$\frac{2^0}{1^0}$	Bf.St.	0.77 ^{9)c}
			Phot.	0.91 ^{a,d}
 CH:	 	$\frac{3^0}{1^0}$	Bf.St.	0.38 ^{9)d}
			Phot.	0.41 ^{a,e} 0.63 ^{b,f}

a Quecksilberdampf-Niederdruckbrenner

b Quecksilberdampf-Hochdruckbrenner

Lösungsmittel:

c Diglyme

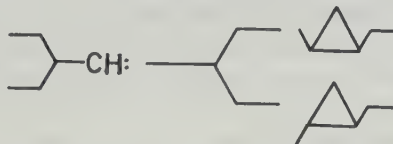
d Methylcyclohexan

e n-Pentan

f Äther

Diazoalkan V

Aus dem Diazoalkan V können ebenfalls zwei verschiedene Cyclopropane gebildet werden. Diese sind cis-trans-Isomere.



Sowohl bei der alkalisch-thermischen Zersetzung des Tosylhydrazons als auch bei der Photolyse des Diazoalkans wird mehr trans-Produkt als cis-Produkt gebildet. Während das trans/cis-Verhältnis bei der Thermolyse aber 5.6 beträgt⁹⁾, findet man bei der Photolyse mit 3.4 ein wesentlich geringeres Verhältnis.

3.3.1.3. Olefinbildung

Neben den Cyclopropanen treten bei der Photolyse der Diazoneoalkane beträchtliche Mengen an Alkylwanderungsprodukten auf. Dies war bei der Tosylhydrazonzersetzung nicht beobachtet worden⁹⁾. Ein Vergleich mit der protonenkatalysierten Diazoalkanzerersetzung (siehe dort) läßt erkennen, daß bei der Photolyse der Diazoalkane zwar die gleichen Olefine auftreten, jedoch in einem gänzlich verschiedenen Verhältnis: Bei der Photolyse sind die Anteile an 1-Olefinen (beim Diazoneoalkan II an 3-Äthylhexen-(2)) auf sehr geringe Werte (oft nur Spuren) gesunken.

Aufgrund entsprechender Versuche kann ausgeschlossen werden, daß die durch Protonenkatalyse der Diazoneoalkane erzielte Olefinverteilung unter dem Einfluß des UV-Lichts nachträglich verändert wird und etwa zu dem Olefinverteilungsverhältnis führt, welches bei der Photolyse der Diazoneoalkane gefunden wird. Neben der Photolyse in nennenswertem Umfang ablaufende Protonenkatalysen können also ausgeschlossen werden.

Man darf daher annehmen, daß auch die Bildung von Olefinen aus Reaktionen der Photolysecarbene erfolgt.

Weitere Olefine, z.B. solche, die bei der Ringöffnung "heißer" Cyclopropane gefunden wurden³⁾⁴⁾ (s.Gl.4), entstehen bei der Photolyse nicht.

Wie bei der Bamford-Stevens-Reaktion läßt auch die Photolyse der Diazoalkane mit β -Wasserstoff neben Cyclopropanen Produkte der 2.1-Hydridverschiebung entstehen. Da die Photolyse in diesen Systemen zu höheren Cyclopropanausbeuten führt als die Tosylhydrazon-Thermolyse, gehen im ersteren Fall die Anteile der Hydridverschiebungsprodukte entsprechend zurück.

Ein weiteres Olefin, das Cyclohepten, entsteht bei der Photolyse des Cyclohexyldiazomethans durch Ringerweiterung. Diese Reaktion wurde bei der alkalisch-thermischen Spaltung des Tosylhydrazons nicht beobachtet⁹⁾.

Ringerweiterungsprodukte wurden bei Carbenreaktionen schon häufiger gefunden, z.B. bei der alkalisch-thermischen Zersetzung von Cyclopropanaldehydtosylhydrazon, bei der neben anderen Produkten auch Cyclobuten entstand²⁾¹¹⁾.

3.3.2. Diskussion der Ergebnisse intramolekularer Reaktionen

Die Unterschiede in den Ergebnissen der Photolyse der Diazoalkane und der Bamford-Stevens-Zersetzung der Tosylhydrazone lassen vermuten, daß sich die auf beiden Wegen gebildeten Carbene voneinander unterscheiden.

Es ist wahrscheinlich, daß die Photolyse-Carbene, Reaktionsprodukte der Diazoalkane mit energiereichen ultravioletten Lichtquanten, eine höhere Überschußenergie besitzen als die "Bamford-Stevens-Carbene".

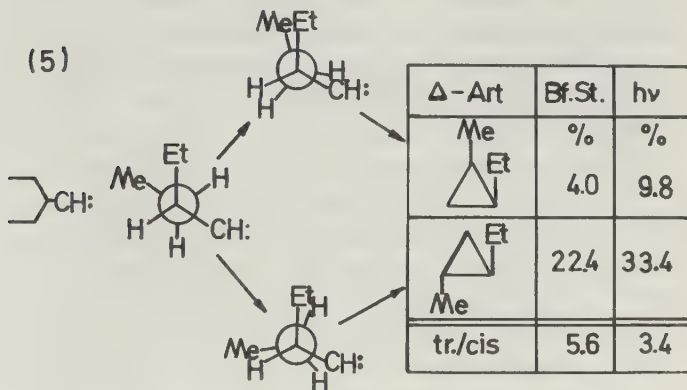
Für diese These spricht eine Reihe gewichtiger Gründe:

1. Die höheren Konkurrenzkonstanten der Cyclopropane, die bei der Photolyse der Diazoalkane III und IV gefunden werden, sind so zu verstehen, daß

sich in ihnen die Tendenz zu statistischer Einschiebung in die unterschiedlichen C-H-Bindungen zeigt. Dies ist möglich, weil durch die höhere Überschußenergie der Photolysecarbene die zur Einschiebung notwendige ekliptische Konformation⁹⁾ gegen die sterische Hinderung durch die verschiedenen Substituenten leichter eingestellt werden kann.

2. Die höheren Cyclopropanausbeuten bei der Photolyse der Diazoalkane mit β -Wasserstoff;

3. Das niedrigere trans/cis-Verhältnis der Cyclopropane bei der Photolyse des 1-Diazo-2-äthylbutans. Auch hier kann das energiereichere Photolysecarben die bei der Bildung des cis-Isomeren zu überwindenden Hindernisse leichter nehmen als das energieärmere Bamford-Stevens-Carben (5).

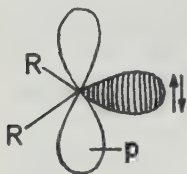


- (5) Modell der Bildung der cis-trans-isomeren Cyclopropane aus dem 2-Äthylpropylcarben (nach Kirmse und Wächtershäuser)

4. Die Alkylwanderungen, die man bei Photolysecarbenen beobachtet. Sie sind grundsätzlich aus der Ähnlichkeit des Singulett-Carbens und des Carboniumions zu verstehen¹²⁾ (siehe Skizze auf S. 14): Beide Teilchen streben trigonal-planare Hybridisierung an; beide Teilchen besitzen auch ein leer-

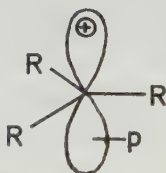
es p- bzw. p-ähnliches Orbital, das anionotrope Skelett-Umlagerungen möglich erscheinen läßt.

Unterschiede bestehen in der Ladung und in der Zahl der Substituenten.



Singulett-Carben

6 Valenzelektronen,
ungeladen



Carboniumion

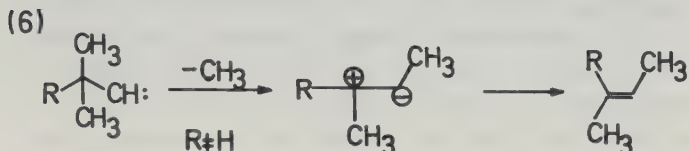
6 Valenzelektronen,
positiv geladen

Wahrscheinlich erleichtert die positive Ladung des Carboniumions die anionotrope Wanderung eines Substituenten zum Carbonium-Kohlenstoffatom wesentlich. Daß aber die positive Ladung nicht unbedingte Voraussetzung von anionotropen Skelett-Umlagerungen ist, beweist die große Zahl der Sextett-Umlagerungen am ungeladenen Stickstoff-Atom¹³⁾. Auch am ungeladenen Kohlenstoff-Atom sind Sextett-Umlagerungen seit langem bekannt¹⁴⁾. Als Umlagerungen an Carbenen sind auch die bereits erwähnten Ringerweiterungen bei der Bamford-Stevens-Zersetzung verschiedener durch kleine Ringe substituierter Formaldehyd-tosylhydrazone anzusehen²⁾¹¹⁾.

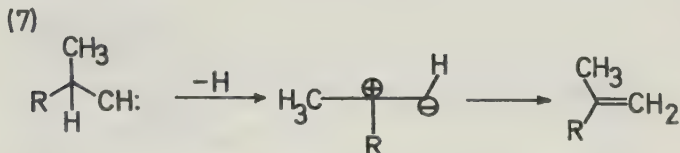
Unter diesen Aspekten dürfte einer der Unterschiede zwischen Bamford-Stevens-Carben und Photolyse-Carben darin bestehen, daß letzteres die zur Einleitung der Alkylwanderung notwendige Aktivierungsenergie seinem größeren Reservoir an Überschußenergie entnehmen kann. Auf diese Weise kommt es zu einem beträchtlichen Anteil von Olefinen.

Mit Hilfe des auf Seite 15 in (6) angegebenen formalen Mechanismus der Alkylwanderung an Carbenen

ist leicht zu verstehen, weshalb bei der Photolyse der Diazoneoalkane nur Spuren oder sehr wenig 1-Olefine gefunden werden.



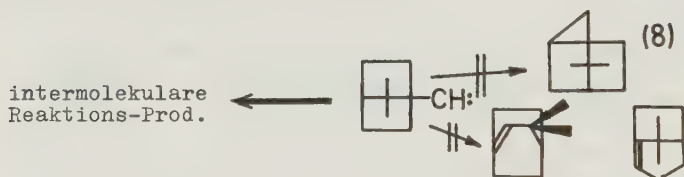
Ist β -Wasserstoff vorhanden, so ist dessen Wanderung (2.1-Hydridverschiebung) gegenüber der Alkylwanderung offenbar so begünstigt, daß Alkylwanderungsprodukte nicht mehr festgestellt werden können. Die Verhältnisse sind in (7) schematisch wiedergegeben.



5. Für die Richtigkeit der hier gemachten Annahmen sprechen auch die Ergebnisse der Untersuchungen an 3-t-Butyldiazrin. Während die Thermolyse ähnliche Ergebnisse förderte wie die Bamford-Stevens-Zersetzung des Pivalaldehyd-Tosylhydrazons, wurden bei der Photolyse je zur Hälfte Dimethylcyclopropan und Olefine gefunden. Dieses Ergebnis stimmt mit den Befunden der Photolyse überein. Allerdings geben die Autoren¹⁵⁾ die Bildung eines weiteren, durch Öffnung eines "heißen" Cyclopropan entstanden Olefins an (siehe Schema 4, Seite 6).

3.3.3. Intermolekulare Reaktionsprodukte

Photolytisch und thermisch erzeugte Alkyl-Carbene können auch intermolekulare Reaktionen eingehen. Manche Carbene können auf Grund ihrer besonderen Struktur praktisch nur noch intermolekular reagieren. Dies gilt nicht nur für das einfachste Alkyl-Carben, das methylen, sondern z. B. auch für das bei der Photolyse oder Thermolyse von Diazoapocamphan entstehende Carben, das bei Ausschluß von Luft-sauerstoff und sonstigen leicht reaktionsfähigen Substanzen unter Wasserstoffabstraktion aus Molekeln des Lösungsmittels zu Camphan weiterreagiert. Alle denkbaren intramolekularen Folgeprodukte dieses Carbens wären Substanzen mit hoher Ringspannung und werden daher nicht gebildet (8)¹⁶.



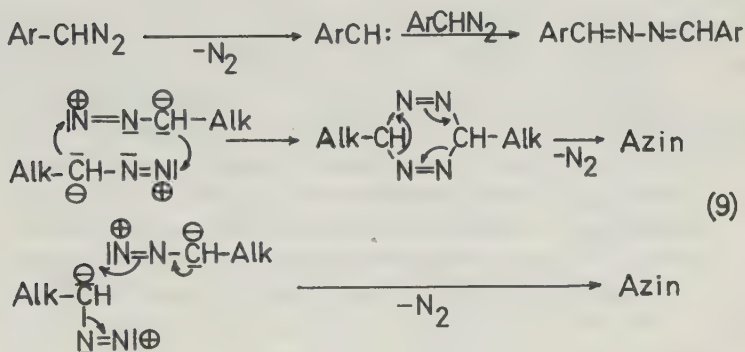
Wie entsprechende Untersuchungen im Verlaufe dieser Arbeit zeigen, führt die Photolyse auch der hier untersuchten Diazoalkane z.T. zu intermolekularen Reaktionsprodukten.

Die gesamtanalyse einer Photolyse des Diazoneopentans in Methylcyclohexan ergab folgendes Bild:

1.1-Dimethylcyclopropan	:	17.0 %
2-Methylbuten-(2)	:	15.6 %
2-Methylbuten-(1)	:	6.0 %
Fragmente (C ₅ H ₁₀)	:	5.5 %
Pivalaldehyd-Azin	:	40.0 %
trans-Di-tert.-butyläthylen	:	15.2 %

Als intermolekulare Reaktionsprodukte treten in diesem Fall also Pivalaldehyd-Azin und trans-Di-tert.-butyläthylen auf.

Es ist fraglich, ob diese Substanzen als Carben-Folgeprodukte anzusehen sind. Zwar werden für die Entstehung von Azinen bei der Belichtung aromatischer Diazoverbindungen Carben-Mechanismen vorgeschlagen¹⁷⁾, doch kann die Bildung des Pivalaldehyd-Azins im Verlauf der Photolyse auch anders formuliert werden.



Das Auftreten von Di-tert.-butyläthylen bei der Photolyse wurde ebenfalls nicht auf eine Carbenreaktion zurückgeführt¹⁸⁾.

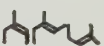
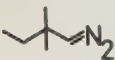
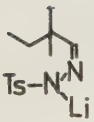
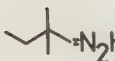
3.4. Zur Frage der Identität der Bamford-Stevens-Reaktion und der Thermolyse der isolierten Diazoalkane in Gegenwart von Basen.

Die Frage, inwieweit es berechtigt ist, die alkalisch-thermische Spaltung der Tosylhydrazone (Bamford-Stevens-Reaktion)⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾ mit der Thermolyse der Diazoalkane gleichzusetzen, konnte durch den Vergleich der Ergebnisse der Bamford-Stevens-Reaktion mit denen der

Zersetzung der Tosylhydrazon-Lithiumsalze in Gegenwart oder Abwesenheit von Basen und der isolierten Diazoalkane in Gegenwart von Basen geklärt werden.

Die Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse einiger am System III vorgenommenen Reaktionen.

Tabelle 3 : Erzeugung von tert.-Amylcarben auf verschiedenen Wegen

Carben-Vorstufe	Reaktion							2°/1°
	Ph(ND) ^a _c	14.4	47.7	Spur	37.9	Spur	62.1	0.91
	Th b,d	17.5	72.1	Spur	10.4	Spur	89.6	0.73
	Th b,c	15.8	70.9	Spur	13.4	Spur	86.7	0.66
	Th b,e	16.3	70.4	Spur	13.3	Spur	86.7	0.70
	Th b,d	16.3	72.5	0.5	10.7	Spur	88.8	0.68
	Th b,c	16.9	66.9	1.2	13.9	1.1	83.8	0.76
	Th b,e	15.4	72.4	0.9	11.3	Spur	87.8	0.64
	Th b,f	17.8	68.2	Spur	14.0	Spur	86.0	0.78
	Th ⁹⁾ b,c	20.5	79.5	← keine Angaben →				0.77

Ph = Photolyse (Niederdruckbrenner ND)

Th = Thermolyse (bei ca. 165°C)

a = Methylcyclohexan

b = Diglyme

c = NaOCH₃

d = LiOCH₃

e = KOCH₃

f = Mg(OCH₃)₂

Zwischen der Photolyse einerseits und den Thermolysen sowohl der isolierten Diazoverbindung als auch der als Diazoalkan-Vorstufen angesehenen Lithium- bzw. Natriumsalze der Tosylhydrazone andererseits werden wiederum deutliche Unterschiede sichtbar:

Die Thermolysen fördern höhere Ausbeuten an Cyclopropanen (über 80 %). Die Konkurrenzkonstanten liegen durchweg unter denen der Photolyse. Im wesentlichen werden nur solche Olefine gebildet, die als Carbenfolgeprodukte anzusehen sind. Über die Olefinausbeute bei

der Bamford-Stevens-Reaktion und die Verteilung der dort gebildeten Olefine liegen leider keine Vergleichszahlen vor⁹⁾.

Die vorliegenden Daten, vor allem die Konkurrenzkonstanten, zeigen befriedigende Übereinstimmung, so daß man die bisher vertretene Auffassung, daß die Bamford-Stevens-Reaktion als Thermolyse der "in situ" dargestellten Diazoverbindung betrachten könne, als richtig bezeichnen darf.

Nachbemerkung:

Die Anwesenheit eines beträchtlichen Basenüberschusses im Verlaufe der Thermolysen ist von großer Bedeutung. Unterläßt man die Zugabe von Basen, so führen die Reaktionen zu nicht reproduzierbaren Ergebnissen. Hierfür müssen offenbar nie ganz vermeidbare Protonenspuren verantwortlich gemacht werden. Dies zeigt sich auch stets in der Zunahme der 1-Olefine, die, wenn man von einer -allerdings nicht sehr wahrscheinlichen- Isomerisierung der Olefine absieht, nur protonenkatalysierten Reaktionen entstammen können⁺⁾ . Mit wachsendem Anteil an 1-Olefinen nehmen meist auch die Werte der Konkurrenzkonstanten zu und überschreiten oft sogar den statistischen Wert 1 .

⁺⁾ Vergl. aber auch die Ergebnisse der Thermolysen in protischen Lösungsmitteln

4. Protonenkatalysierte Reaktionen der Diazoalkane

4.1. Reaktionsprinzipien

4.1.1. Wagner-Meerwein-Umlagerungen bei Diazo neo-alkanen

Die Protonierung der Diazoalkane erfolgt im allgemeinen^{1) +)} am nucleophilen α -C-Atom unter Bildung eines unbeständigen Diazoniumions, das unter Stickstoffeliminierung entweder in ein ebenfalls unbeständiges Carboniumion übergehen oder auch direkt im Sinne einer S_N2 -Substitution innerhalb seines Ionenpaar-Komplexes¹⁹⁾ mit dem korrespondierenden Anion reagieren kann. Primäre Neoalkylcarboniumionen, wie sie aus den Diazoneoalkanen durch Protonierung entstehen, können sich durch Alkylgruppenwanderung (Wagner-Meerwein-Umlagerung) zu den stabileren, aber ebenfalls unbeständigen tertiären Carboniumionen umlagern¹³⁾.

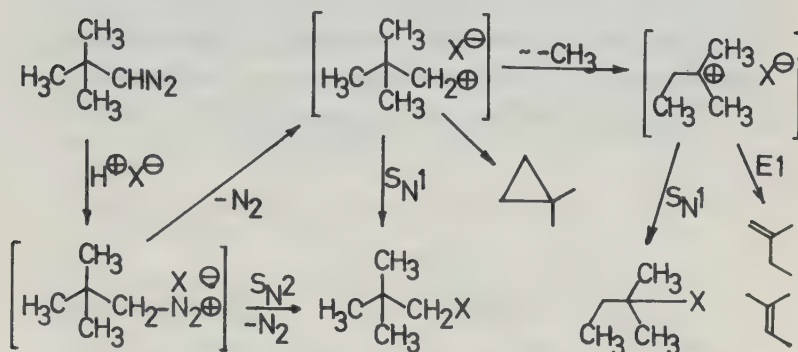
Aus diesen entstehen durch Deprotonierung Olefine, durch Reaktion mit den korrespondierenden Anionen oder anderen nucleophilen Teilchen intermolekulare Reaktionsprodukte.

Unter den intramolekularen Reaktionsprodukten der Diazoneoalkan-protonenkatalyse findet man in Spuren auch Cyclopropane²⁰⁻²⁴⁾.

Der Ablauf der protonenkatalysierten Zersetzung der

<sup>+) siehe aber auch K.B.Wiberg u. J.M.Lavandish,
J.Am.Chem.Soc. 88, 365 (1966)</sup>

Diazoneoalkane sei in nachfolgendem Schema am Beispiel des Diazoneopentans zusammengefaßt (10).



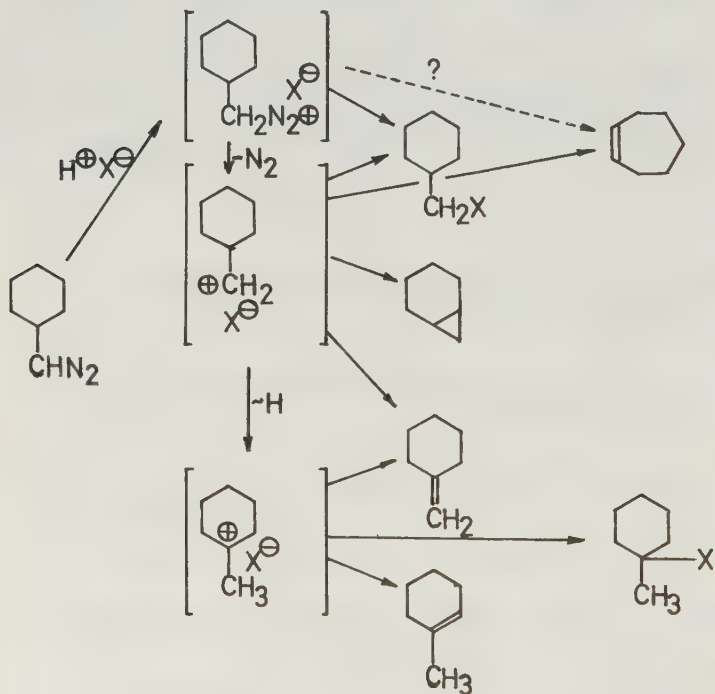
(10) Schema der protonenkatalysierten Zersetzung von Diazoneopentan

4.1.2. Demjanow-Umlagerungen bei Diazoalkanen mit β -Wasserstoff

Die mindestens ein β -Wasserstoffatom enthaltenden primären Diazoalkane zeigen nach der Protonierung im allgemeinen keine Bildung von Alkylwanderungsprodukten im Sinne einer Wagner-meerwein-Umlagerung. Wohl aber werden Ringerweiterungsprodukte ²⁵⁾ und Cyclopropanbildung ²⁰⁻²⁴⁾ beobachtet. Abgesehen von diesen Skelettveränderungen reagieren die zunächst entstehenden primären Carboniumionen im Sinne des von Demjanow ¹³⁾ angegebenen Mechanismus:

Die primären Carboniumionen lagern sich durch Wasserstoffverschiebung z.T. in sekundäre bzw. tertiäre

Carboniumionen um. Die gebildeten Olefine und Substitutionsprodukte leiten sich sowohl von den primären als auch von den umgelagerten Carboniumionen ab. Der Ablauf der protonenkatalysierten Zersetzung dieser Diazoalkane sei am Beispiel des Cyclohexyldiazomethans in nachfolgendem Schema (11) zusammengefaßt.



(11) Schema der protonenkatalysierten Zersetzung des Cyclohexyldiazomethans

4.2. Intramolekulare Reaktionsprodukte

In den Tabellen 4 - 10 (S. 24 - 26) sind die intramolekularen Reaktionsergebnisse der protonenkatalysierten Zersetzung der Diazoalkane I - VII zusammengestellt. Die Tabellen enthalten neben den prozentualen Anteilen der entstandenen Produkte auch die Gesamtausbeuten der durch intramolekulare Reaktionen entstandenen Kohlenwasserstoffe.

4.2.1. Protonenkatalysierte Zersetzung der Diazoalkane

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 4-7 zusammengefaßt. Das Entstehen der verschiedenen Produkte ist analog dem Schema 10 anzunehmen. In ganz überwiegendem Ausmaß werden Olefine gebildet.

4.2.1.1. Olefine

4.2.1.1.1. Wanderungstendenzen unterschiedlicher Alkylgruppen

hat ein primäres Neoalkylkation die Möglichkeit, sich durch die Wanderung zweier verschiedener Alkylgruppen zu stabilisieren, so beobachtet man unterschiedliche Wanderungstendenzen. Dies kann man am Beispiel der Diazoalkane III (zwei Methylgruppen, eine Äthylgruppe) und IV (zwei Methylgruppen, eine Isopropylgruppe) studieren.

Zersetzt man 1-Diazo-2,2- dimethylbutan (III) in Methylcyclohexan mit Hydrogensulfat, so findet man ein Produktverhältnis Methylwanderung: Äthylwanderung von rd. 3:1. Da zwei Methylgruppen und nur eine Äthylgruppe wandern können, bedeutet das, daß eine Methylgruppe etwa 1.5 mal schneller wandert als eine Äthylgruppe: $\text{-CH}_3 : \text{C}_2\text{H}_5 \quad 1.5 : 1.$

Tabelle 4 : Protonenkatalysierte Zersetzung von Diazonoepentan (I)

Säure	% C_5H_{10}	% 	% 	% 	
$(HSO_4)^-$	60.0	55.8	44.2	Spur	MCH
CH_3COOH	57.3	45.0	53.0	2.0	CH
$Cl-CH_2COOH$	52.7	44.5	53.8	1.7	MCH
CF_3COOH	52.7	43.8	54.0	1.6	MCH
$(COOH)_2$	53.4	47.2	51.9	0.9	MCH
C_6H_5-COOH	56.7	48.3	50.7	1.0	MCH
C_6H_5-OH	50.7	44.9	54.1	1.0	CH
CH_3OH	22.1	47.5	51.5	1.0	MCH

Intramolekulare Reaktionsprodukte = 100

CH = Cyclohexan

MCH = Methylcyclohexan = Lösungsmittel

Tabelle 5 : Protonenkatalysierte Zersetzung von 1-Diazo-2.2-diäthylbutan (II)

Säure	% C_8H_{16}	% 	% 	
$(HSO_4)^-$	63.2	32.5	67.5	MCH
CH_3COOH	77.2	42.3	57.7	MCH
$(COOH)_2$	75.0	41.9	58.1	MCH
C_6H_5-OH	67.5	38.8	61.2	MCH

Intramolekulare Reaktionsprodukte = 100

Außerdem werden Spuren (weniger als 0.2 %) 1-Methyl-2.2-diäthylcyclopropan gefunden

Tabelle 6 : Protonenkatalysierte Zersetzung von 1-Diazo-2,2-dimethylbutan (III)

Säure		% C_6H_{12}	% 	% 	% 	% 	$\frac{CH_3}{C_2H_5}$
$(HSO_4)^-$	a	34.6	15.9	58.8	13.9	11.4	2.94
$(HSO_4)^-$	b	62.6	21.9	53.8	10.7	13.6	3.12
$(COOH)_2$	b	41.7	19.0	51.6	13.3	16.1	2.40
C_6H_5-COOH	b	62.3	20.2	50.8	13.8	15.2	2.45
C_6H_5-OH	b	52.6	21.0	49.2	12.3	17.5	2.35

Intramolekulare Reaktionsprodukte = 100

Außerdem werden Spuren (zus. weniger als 0.2 %) von 1-Methyl-1-äthylcyclopropan und 1.1.2-Trimethylcyclopropan gefunden

a = Methylcyclohexan

b = Äther

Tabelle 7 : Protonenkatalysierte Zersetzung von 1-Diazo-2,2,3-trimethylbutan (IV)

Säure		% C_7H_{14}	% 	% 	% 	% 	% 	$\frac{CH_3}{C_3H_9(i)}$
$(HSO_4)^-$	a'	43.6	32.9	22.3	26.2	8.3	10.3	4.37
$(HSO_4)^-$	b	65.2	42.0	17.7	27.9	5.2	7.2	7.07
CH_3COOH	a'	49.1	38.9	16.1	26.9	8.1	10.0	4.52
$(COOH)_2$	a'	52.4	39.9	15.4	26.6	7.7	10.4	4.52
C_6H_5-COOH	a'	55.5	38.1	14.3	29.1	8.2	10.3	4.40
C_6H_5-OH	a'	47.9	36.2	11.3	31.9	7.6	13.0	3.85
C_6H_5-OH	b	43.9	44.4	9.3	30.6	7.2	8.5	5.38

Intramolekulare Reaktionsprodukte = 100

Außerdem werden Spuren (zus. weniger als 0.2 %) von 1-Methyl-1-isopropylcyclopropan und 1.1.2.2-Tetramethylcyclopropan gefunden

a' = n-Pentan

b = Äther

Tabelle 8 : Protonenkatalysierte Zersetzung von 1-Diazo-2-äthylbutan (V)

Säure	% C_6H_{12}	% 	% 	% 	% 
$(HSO_4)^-$	43.3	9.4	1.5	54.3	34.8

Intramolekulare Reaktionsprodukte = 100

Lösungsmittel: Methylcyclohexan

Tabelle 9 : Protonenkatalysierte Zersetzung von 1-Diazo-n-pentan (VI)

Säure	% C_5H_{10}	% 	% 	% 	% 
$(HSO_4)^-$	51.9	Spur	76.2	15.5	8.3

Intramolekulare Reaktionsprodukte = 100

Lösungsmittel: Methylcyclohexan

Tabelle 10 : Protonenkatalysierte Zersetzung von Cyclohexyldiazomethan (VII)

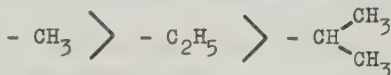
Säure	% 	% 	% 	% 
$(HSO_4)^-$	35.3	46.2	14.1	4.4
CH_3COOH	55.2	32.4	4.1	8.3
$(COOH)_2$	42.6	39.8	10.9	6.7
C_6H_5-COOH	66.7	21.2	1.5	11.4

Intramolekulare Reaktionsprodukte = 100

Lösungsmittel: n-Pentan

Bei der Zersetzung des 1-Diazo-2.2.3- trimethyl-
butans (IV) unter ähnlichen Bedingungen (Hydrogen-
sulfat, n-Pentan) ergibt sich ein Produktverhältnis
Methylwanderung: Isopropylwanderung von rd. 4.4 : 1.
Die Methylgruppe wandert also in diesem Fall etwa 2.2
mal schneller als die Isopropylgruppe: $\text{-CH}_3\text{: -CH(CH}_3)_2$
2.2 : 1 .

Für die relativen Wanderungsgeschwindigkeiten darf
man daher aus obigen Befunden nachstehende Reihe an-
geben:



(Diazoneoalkane + Hydrogensulfat in Kohlen-
wasserstoffen.)

Die hier erzielten Ergebnisse stehen nicht im Einklang
mit den Befunden der Pinakol-/Pinakolon-Umlagerung, die
entgegengesetzte Wanderungsgeschwindigkeiten gezeigt
hatten ¹³⁾.

Die tabellierten Ergebnisse zeigen, daß die Werte der
Alkylwanderungskonkurrenzen nicht ganz unabhängig
sind von der Wahl der katalysierenden Säure und des
Lösungsmittels für die Diazoverbindung.

Ein Vergleich der Ergebnisse einiger Protonenkatalysen
in Kohlenwasserstoffen bzw. in Äther deutet darauf hin,
daß der polarere Äther die Alkylwanderungskonkurrenzen
zugunsten der Methylgruppe verschiebt.

4.2.1.1.2. Verhältnis der 2-Alkene zu den 1-Alkenen

Aus der Tabelle 11, deren Werte aus den in den Tabellen
5-8 zusammengestellten Reaktionsergebnissen errechnet
wurden, sind die Verhältnisse der 2-Alkene zu den
1-Alkenen (beim Diazoalkan II des 3-Äthylhexens-(3)
zu den beiden cis-trans-isomeren 3-Äthylhexenen (2))
ersichtlich. Die Tabelle enthält zunächst die Aufstel-
lung der Carboniumionen, aus denen die Produkte hervor-
gehen, und dann die Produktverhältnisse, sowie die aus
ihnen abgeleiteten Konkurrenzkonstanten.

Es zeigt sich, daß in den meisten Fällen aus den Carboniumionen überwiegend diejenigen Olefine gebildet werden, denen die höhere thermodynamische Stabilität zugeordnet werden muß (Höchstzahl von Alkylgruppen an der Doppelbindung). Dieser Befund verträgt sich mit den allgemein bekannten Ergebnissen der E 1-Eliminierung¹³⁾.

Berechnung der Olefinkonkurrenzkonstanten am Beispiel der Protonenkatalyse des Diazoneopentans

Aus dem tertiären Carboniumion, das nach der Protonolyse des Diazoneopentans durch Methylwanderung entsteht, wäre bei statistisch erfolgreicher Deprotonierung (2 sekundäre Methylen-, 6 primäre Methylprotonen) ein Produktverhältnis 2-Methylbuten-(2) : 2-Methylbuten-(1) von 1:3 zu erwarten. Bei Verwendung von Hydrogensulfat als Säure wird aber ein Produktverhältnis von 1.27 : 1 gefunden. Berücksichtigt man die Zahl der abspaltbaren, unterschiedlichen Protonen (2:6), so folgt, daß ein Methylenproton in diesem Fall $1.27 \times 3 = 3.81$ mal leichter abstrahiert wird als ein Methylproton. Die Zahl 3 ist der sich aus dem Verhältnis unterschiedlicher Protonen ergebende statistische Faktor. 3.81 wäre als statistisch korrigierte Konkurrenzkonstante zu bezeichnen.

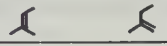
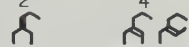
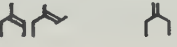
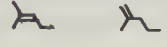
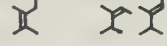
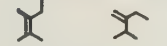
Alle in der Tabelle 11 (Seite 29) verzeichneten Konkurrenzkonstanten, deren Wert 1 überschreiten, deuten damit die Tendenz zu bevorzugter Abspaltung sekundärer bzw. tertiärer Protonen (=Bildung der Olefine des Sayzew-Typs) an.

Liegen die Werte der Konkurrenzkonstanten unterhalb 1, so bedeutet dies die überwiegende Bildung der thermodynamisch weniger stabilen Olefine (Hofmann-Typ).

Entsprechend der bereits festgestellten Beobachtung, daß überwiegend die thermodynamisch stabileren Olefine gebildet werden, liegen die meisten Konkurrenzkonstanten über dem Wert 1.

In einigen Fällen liegen die Werte der Konkurrenzkon-

Tabelle 11 : Konkurrierende Olefinbildung bei der protonenkatalysierten Zersetzung der Diazo n e o alkane

		A	B	C	
I'		sek 2 : prim 6	1.27	3	3.81 S, a'
			0.85	3	2.55 P, b'
II'		sek 2 : sek 4	0.48	2	0.96 S, a'
			0.72	2	1.44 P, a'
III'	a) 	sek 4 : prim 3	3.70	0.75	2.78 S, a'
			2.46	0.75	1.85 S, c
			2.35	0.75	1.76 P, c
b)		sek 2 : prim 4	1.22	2	2.44 S, a'
			0.79	2	1.58 S, c
			0.70	2	1.41 P, c
IV'	a) 	sek 2 : prim 3	1.27	1.5	1.90 S, d
			1.47	1.5	2.20 S, c
			1.25	1.5	1.71 P, d
			1.45	1.5	2.18 P, c
		tert 1 : sek 2	0.68	2	1.36 S, d
			0.42	2	0.84 S, c
			0.31	2	0.62 P, d
			0.21	2	0.42 P, c
		tert 1 : prim 3	0.86	3	2.55 S, d
			0.64	3	1.93 S, c
			0.35	3	1.06 P, d
			0.30	3	0.91 P, c
	b) 	sek 2 : prim 6	0.81	3	2.42 S, d
			0.72	3	2.17 S, c
			0.59	3	1.75 P, d

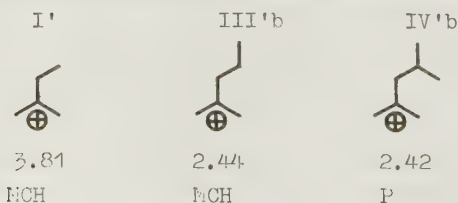
A=Produktverhältnis, B=stat.Faktor, C=Konkurrenz-Konst.
 S=Hydrosulfat, P=Phenol ; a=Methylcyclohexan, b=Cyclohexan, c=Äther, d=n-Pentan

stanten nahe bei 1 . Das entspricht der Tendenz zu statistischer Deprotonierung. Dies ist z.B. bei der Protonenkatalyse des 1-Diazo-2.2-diäthylbutans der Fall. Der Grund ist leicht einzusehen: Alle in diesem System gebildeten Olefine sind Sayzew-Olefine, denen hier etwa gleiche thermodynamische Stabilität zugeordnet werden dürfte.

Die im Falle des Carboniumions IV'a auftretende Konkurrenz zwischen der Abspaltung tertiärer und sekundärer Protonen verläuft zugunsten der letzteren. Gründe hierfür dürften sein, daß die Abspaltung eines tertiären Protons aus elektronischen Gründen schwerer erfolgt (die Isopropylgruppe ist stärker basisch) und weiter, daß die hier entstehenden Olefine wiederum allesamt dem Sayzew-Typ angehören. Auch die schlechte sterische Zugänglichkeit des tertiären Protons dürfte eine Rolle spielen.

Der Einfluß der unterschiedlichen Säuren auf die Konkurrenzkonstanten ist recht deutlich. Man stellt fest, daß die Werte der Phenolkatalyse meist erheblich niedriger sind als die der Katalyse durch Hydrogensulfat.

Wichtig für den Verlauf der E 1-Eliminierungen an den tabellierten Carboniumionen ist auch deren Alkylverzweigungsgrad: In der Reihe der ähnlich gebauten Carboniumionen I', III'b und IV'b nehmen die Werte der Konkurrenzkonstanten ab, weil die Abstraktion der Methylenprotonen aus sterischen Gründen schwieriger wird.



Abnahme der sec.-/prim.-Konkurrenzkonstanten mit
Zunahme der Alkylverzweigung

Die Werte der Konkurrenzkonstanten sind auch lösungsmittelabhängig. So sinken die Konstanten sehr deutlich, wenn man die Reaktionen in Äther durchführt. Der im Vergleich zu den sonst benutzten Kohlenwasserstoffen wesentlich besser solvatisierende Äther läßt also eine Tendenz zu stärkerer Bildung von Hofmann-Produkten erkennen.

Im Diazoalkan II sind die Ausbeuten an intramolekularen Reaktionsprodukten die höchsten der hier untersuchten Diazoalkane. Das stimmt mit den Ergebnissen der S_N1 -Solvolyse verschiedener Alkylchloride überein. Dort war festgestellt worden, daß die Höhe der Olefinausbeuten mit zunehmender Verzweigung am β -C-Atom ansteigt²⁶⁾.

4.2.1.2. Cyclopropanausbeuten bei der protonenkatalysierten Zersetzung von Diazoneoalkanen

Die Cyclopropanbildung ist bei diesen Diazoalkansystemen sehr gering (meist kleiner als 0.2 %). Nur beim Diazoneopentan findet man bis zu 2 % 1.1-Dimethylcyclopropan. Auf den Mechanismus der Cyclopropanbildung bei Protonenkatalysen wird weiter unten noch eingegangen (S. 34 u. 35).

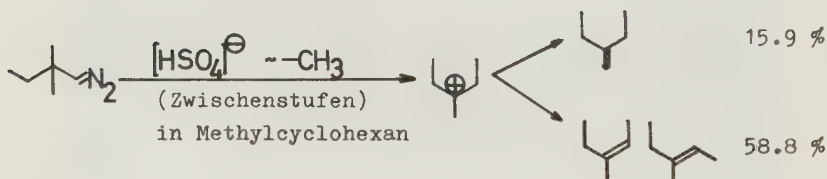
4.2.2. Protonenkatalysierte Zersetzung der Diazoalkane mit β -Wasserstoff

Die Ergebnisse dieser Reaktionen sind in den Tabellen 8 -10 zusammengefaßt. Das Entstehen der Produkte ist entsprechend dem Schema 11 (Seite 22) anzunehmen.

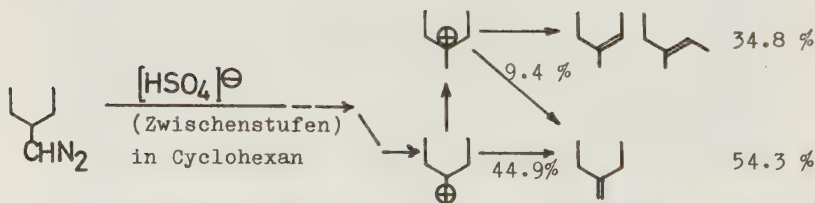
4.2.2.1. Olefinbildung durch Wasserstoffverschiebung

1-Olefine können in diesen Systemen sowohl aus dem primären als auch aus dem sekundären bzw. tertiären Carboniumion entstehen. Wie groß der Anteil des 1-Olefins ist, das dem primären Carboniumion entstammt, läßt sich in einem Fall gut abschätzen :

Aus dem 1-Diazo-2,2-dimethylbutan entsteht durch Protonierung und anschließende Methylwanderung das gleiche tertiäre Carboniumion, das auch bei der Protonierung des 1-Diazo-2-äthylbutans und anschließender Wasserstoffverschiebung auftritt. Im ersten Fall beobachtet man ein Produktverhältnis von $58.8\%:15.9\% = 3.7 : 1$ (2-Olefine:1-Olefin). Im zweiten Fall entstehen 34.8 % 2-Olefine. Unter der Annahme, daß das im ersten Fall gefundene Verhältnis auch im zweiten Fall beibehalten wird, müßten hier aus dem tertiären Carboniumion $34.8/3.7=9.4\%$ 1-Olefin entstanden sein. Der Rest = 44.9% müßte demnach aus dem primären Carboniumion hervorgegangen sein. Diese Rechnung führt zu nachstehendem Schema (12):



(12)



Der hohe Wert des 1-Olefins, das aus dem primären Carboniumion hervorgeht, verwundert zunächst, da im allgemeinen angenommen wird, daß die sekundären und tertiären Carboniumionen wesentlich stabiler sind als die primären. Folglich sollte der Anteil der in diesem System entstehenden 2-Olefine auch wesentlich größer sein. Es sind jedoch auch Untersuchungsergebnisse

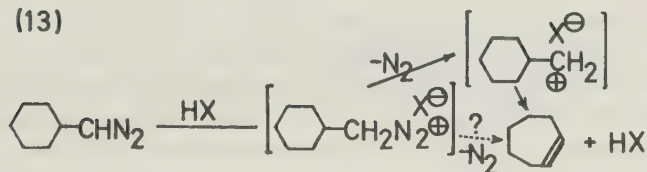
bekannt, nach denen der Grad der Umlagerung durch Wasserstoffverschiebung sehr stark von der Polarität des Lösungsmittels abzuhängen scheint¹⁹⁾²⁹⁾. Danach wäre bei der Verwendung von Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel nur ein geringer Umlagerungsgrad zu erwarten. Da sich die erwähnten Untersuchungen aber auf intermolekulare Reaktionsprodukte beziehen, muß ein weitergehender Vergleich mit den hier gefundenen Ergebnissen zunächst unterbleiben.

Bei den protonenkatalysierten Zersetzungen von 1-Diazo-n-pentan und Cyclohexyldiazomethan werden ebenfalls sehr hohe Anteile an 1-Olefinen gebildet.

4.2.2.2. Sextettumlagerungen

4.2.2.2.1. Alkylwanderungen (Ringerweiterungen)

Alkylwanderungen werden bei der Protonenkatalyse der Diazoalkane V - VII nur beim Cyclohexyldiazomethan(VII) beobachtet. Die Umlagerung besteht in einer -allerdings nur in untergeordnetem Maße verlaufenden- Ringerweiterung zum Cyclohepten (13):



Das Ausmaß der Cycloheptenbildung ist außerordentlich stark abhängig von der Wahl der Säure (1.5 % bei Benzoesäure, 14.1 % bei Hydrogensulfat).

4.2.2.2.2. Cyclopropanbildung

Bei der Protolyse der hier untersuchten Diazoalkane wird in fast allen Fällen auch Cyclopropanbildung beobachtet. Diese hält sich bei den Neoalkylsystemen in engen Grenzen; sie steigt aber in den Systemen, die β -Wasserstoffatome enthalten, beträchtlich an.

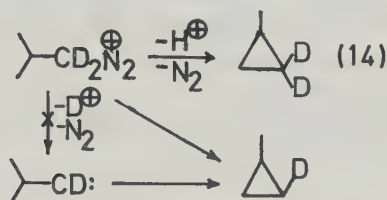
Die Bildung von Cyclopropanen über Carboniumionen wurde schon früher beobachtet²⁰⁻²⁴⁾. So wird berichtet, daß die Desoxidation von Propanol und die Desaminierung von n-Propylamin jeweils 10 % Cyclopropan entstehen lassen²¹⁾. Mit ansteigender Kettenlänge werden die Cyclopropanausbeuten geringer. So ergibt die Desoxidation von Butanol nur noch 2 % Methylcyclopropan. In Übereinstimmung mit diesen Beobachtungen ergibt die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Protonierung des Diazo-n-pentans nur noch eine Spur Athylcyclopropan.

Skell und Starer²¹⁾ stellten fest, daß die Desoxidation von Isopropanol, t-Butanol und t-Pentanol keine Cyclopropanderivate liefert. 2-Hydroxybutan (0.5 %) und Isobutanol (4 %) ließen dagegen Cyclopropanbildung erkennen.

Die hier untersuchten Diazoalkane V und VII fördern bei der Protolyse teilweise erhebliche Mengen Cyclopropanderivate. Beim Cyclohexyldiazomethan wird durch Protolyse teilweise sogar mehr Bicyclo-(4.1.0)-heptan erhalten als durch die alkalisch-thermische Zersetzung des entsprechenden Tosylhydrazons. Sehr beachtenswert ist in diesem System die auffällige Säureabhängigkeit der Cyclopropanbildung (zwischen 4.4 % bei Hydrogensulfat und 11.4 % bei Benzoesäure)

Nach Untersuchungen von Jurewicz und Friedman^{24b)} verlaufen die Cyclopropanbildungen bei säurekataly-

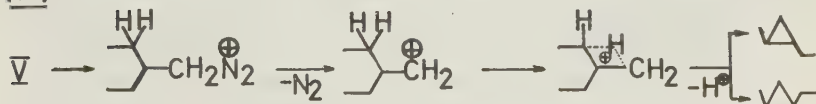
sierter Zersetzung von Diazoalkanen wahrscheinlich über protonierte Cyclopropanzwischenstufen: Aus dem 1.1-d₂-Isobutyldiazoniumium entstand zu über 96 % Methylcyclopropan, das 2 Deuteriumatome enthielt. Wäre die Cyclopropanbildung aus einer carbenoiden, durch Dedeutrierung entstandenen Zwischenstufe erfolgt, so hätte das entstehende Cyclopropan nur ein Deuteriumatom enthalten dürfen (14)



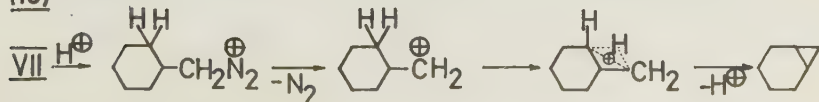
Auch in anderen Alkylsystemen ²⁷⁾²⁸⁾ sind zur Aufklärung des Mechanismus der Cyclopropanbildung Versuche mit deuterierten Verbindungen gemacht worden. Aus der Basenkonzentrationsabhängigkeit des Deuteriumgehaltes des bei der Bamford-Stevens-Zersetzung von Camphertosylhydrazon in Gegenwart von Methylat und D₂O entstehenden Tricyclens schloß man, daß ein großer Teil dieses Produktes über protonierte Cyclopropanzwischenstufen gebildet werden müsse ²⁷⁾.

In Anlehnung an den Vorschlag von Jurewicz u. Friedman seien die Cyclopropanbildungen bei der Protonenkatalyse der Diazoalkane V (15) und VII (16) wie folgt formuliert:

(15)



(16)



4.3. Intermolekulare Reaktionsprodukte

Die Bildung intermolekularer Reaktionsprodukte im Verlaufe der protonenkatalysierten Zersetzung der Diazoalkane wurde nur am Diazoneopentan studiert.

4.3.1. Umsetzungen des Diazoneopentans mit Carbonsäuren, Methanol, Phenol und Thiophenol

Die Ergebnisse dieser Reaktionen sind in der Tabelle 12 zusammengestellt.

Tabelle 12 : Protonenkatalysierte Zersetzung von Diazoneopentan. Inter- und intramolekulare Reaktionsprodukte

Säure	Rest X	%  X	%  X	% 	% 	% 	% C ₅ H ₁₀	ESTER ÄTHER %
CH ₃ COOH _d	CH ₃ COO-	20.3	79.7	45.0	53.0	2.0	^a 57.3	^b 41.2
CF ₃ COOH _{ef}	CF ₃ COO-	19.5	81.5	43.8	54.0	1.6	^a 52.7	c
CH ₃ OH _f	CH ₃ O-	1.6	98.4	47.5	51.5	1.0	^a 22.1	c
Ph-OH _d	Ph-O-	2.8	97.2	44.9	54.1	1.0	^a 50.7	c
Ph-SH _d	Ph-S-	100.0	0.0	—	0-3	—	^a 0-3	c

Summe der inter- und der intramolekularen Reaktionsprodukte je = 100

a = C₅H₁₀-Kohlenwasserstoffausbeute mit 2.3-Dimethylbutan als innerem Standard bestimmt

b = Acetatausbeute mit n-Amylacetat als Standard bestimmt

c = Ausbeute der intermolekularen Produkte = ungefähr 100-(C₅H₁₀-Ausbeute)

d = Cyclohexan

e = n-Pentan

f = Methylcyclohexan

Einfluß der Säuren auf die Bildung der intermolekularen Produkte

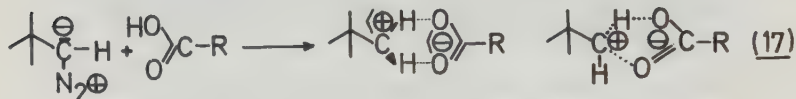
Nach ihrem reaktiven Verhalten müssen die benutzten sauren Katalysatoren in 3 Gruppen aufgliedert werden:

1. Bei der Bildung von Carbonsäureestern bleibt zu etwa 20 % das Neoalkylsystem erhalten. Ein ähnliches Ergebnis wurde bereits von Curtin und Gerber ³¹⁾ bei der Einwirkung von 3.5-Dinitrobenzoesäure auf Diazoneopentan erzielt. Aciditätsunterschiede scheinen ohne Einfluß zu sein.
2. Methanol und Phenol führen -wiederum ohne erkennbaren Einfluß ihrer sehr unterschiedlichen Acidität - zu einem Produktverhältnis der Äther, bei dem lediglich 2-3% des Neoalkylsystems erhalten bleiben.
3. Bei Verwendung von Thiophenol als saurem Katalysator bleibt das Neoalkylsystem vollständig erhalten. Gleichzeitig sinken die Ausbeuten an intramolekularen Reaktionsprodukten (Olefinen usw.) auf sehr niedrige Werte (0-3 %)

In den drei Gruppen saurer Katalyse scheinen unterschiedliche Reaktionsmechanismen verwirklicht zu sein. Den Vorstellungen vom Verlauf protonenkatalysierter Reaktionen (siehe Schema 10) an Neoalkylsystemen werden die Reaktionsergebnisse des Phenols und des Methanols am ehesten gerecht.

Daß die stärker sauren Carbonsäuren, deren Anionen auch viel weniger nucleophil sind als die Alkoholate, dennoch zu etwa 20 % Neoalkylderivate liefern, ist sehr verwunderlich und nur mit dem Vorliegen eines speziellen Mechanismus zu begründen. Dieser könnte vielleicht in einer Beteiligung beider Carboxylatsauerstoffatome bestehen, wodurch ein modifiziertes

primäres Carboniumion entsteht, das anstelle einer ganzen positiven Ladung am α -C-Atom nur eine positive Teilladung enthält. (17)



Auf diese Weise könnte die an sich stark bevorzugte Alkylwanderung teilweise einer Art S_N1 -Substitution Platz machen. Zur Klärung dieser Frage wäre es sehr interessant, das Verhalten von Thiosäuren zu studieren.

Verblüffend ist auch der Befund der Thiophenolkatalyse. Auch hier liegt es nahe, einen speziellen Mechanismus anzunehmen. Es ist möglich, das Reaktionsergebnis nach den Vorstellungen von Huisgen und Rüchardt¹⁹⁾ als S_N2 -Substitution innerhalb des Komplexes aus dem Diazoniumion und dem korrespondierenden Thiophenolat-ion zu erklären.

Ein solcher Mechanismus war schon auf Grund der Ergebnisse protonenkatalysierter Reaktionen an 1-Diazopropan in inerten Lösungsmitteln vorgeschlagen worden¹⁹⁾ und 29).

Es ist jedoch auch nicht ausgeschlossen, daß ein zunächst gebildetes primäres Carboniumion auf Grund der großen Nucleophilie des Thiophenolations³⁰⁾ sehr rasch im Sinne einer S_N1 -Reaktion substituiert wird, so daß die Alkylwanderung nicht mehr zum Zuge kommt. Gegen die These von der S_N2 -Substitution des Diazoniumions könnte auch eingewandt werden, daß auch die Phenolkatalyse zur Bildung eines Ionenpaarkomplexes führt und auch dort ein größerer Anteil an Neopentylphenyläther entstehen müßte, was nicht der Fall ist. Allerdings ist das Phenolation wesentlich schwächer nucleophil als sein Schwefelanalogenes, so daß beim Vorliegen einer S_N2 -Reak-

tion im Diazoniumionenpaarkomplex die unterschiedlichen Ergebnisse der Phenol- und der Thiophenolkatalyse verständlich würden.

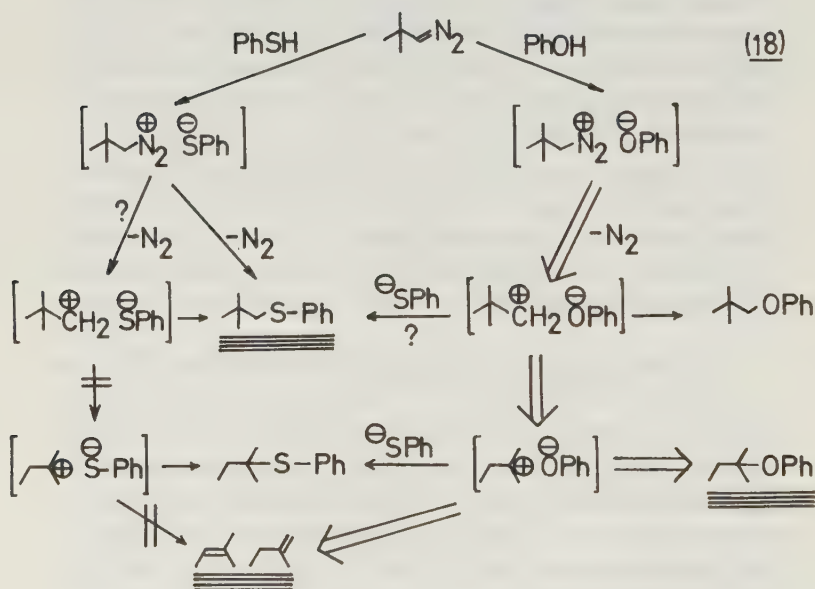
Gegen die These einer sehr raschen S_N1 -Substitution durch Thiophenolat könnte auch eingewandt werden, daß Nucleophiliebetrachtungen streng genommen nur bei S_N2 -Reaktionen Gültigkeit haben. Bei S_N1 -Reaktionen hätten dagegen die Teilchen mit der größeren Elektrodichte die größere Substitutionschance (Regel von N. Kornblum). Bei einer gegenüber der Alkylumlagerung sehr rasch verlaufenden S_N1 -Reaktion sollte daher auch das Phenolat eine sehr große Substitutionschance haben, was zur Bildung von großen Anteilen an Neopentylphenyläther führen müßte. Dies ist jedoch nicht der Fall. Die Ergebnisse der Phenolkatalyse sollten vielmehr so interpretiert werden können, daß die sofortige S_N1 -Substitution der Alkylwanderung gegenüber benachteiligt ist.

Die Frage nach dem Reaktionsmechanismus der Thiophenolkatalyse muß dieser Widersprüchlichkeiten wegen also zunächst noch offenbleiben, wenn auch sehr viel für eine S_N2 -Substitution innerhalb des Diazoniumionenpaarkomplexes spricht.

4.3.2. Umsetzung von Diazoneopentan mit Gemischen aus Phenol und Thiophenol

Bei der Umsetzung von Diazoneopentan mit Thiophenol wurde ausschließlich Neopentylthiophenyläther gefunden. Es wurde erwartet, daß die Umsetzung der Diazoverbindung mit Gemischen aus Phenol und Thiophenol in Cyclohexan auch zur Bildung des tert.-Amylthiophenyläthers führen würde. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der Tabelle 13 zusammengefaßt. Sie zeigen, daß in jedem Fall nur geringe Mengen des gesuchten Thioäthers gebildet werden. Die Reaktionen

des Diazoneopentans mit beiden Säuren scheinen weitgehend unbeeinflusst voneinander abzulaufen (20). Dieser Befund wäre so zu interpretieren, daß die Reaktionen vor allem innerhalb der Ionenpaarkomplexe ablaufen, so daß "Kreuzungen" kaum möglich sind. Die geringen Anteile des tert.-Amylthiophenyläthers (weniger als 2 %) dürften allerdings durch Einwirkung der Thiophenolationen auf tertiäre Carboniumionen aus der Phenolkatalyse gebildet worden sein.



Verlauf der Diazoneopentankatalyse mit Phenol-/Thiophenolgemischen (Hauptprodukte sind unterstrichen).

Tabelle 13 : Protonenkatalysierte Zersetzung von Diazoneopentan durch Phenol/Thiophenol

Gewichtsverhältnis ^{a)} Phenol : Thiophenol		Mol-Verh.	% C ₅ H ₁₀					b)			Ph ₅	Ph ₅
0	10											
← zus. = 2.8 →												
0	10	0	2.8								100.0	0.0
1.07	8.93	0.120	22.5	2.4	45.0	37.1	15.5	0.4	4.1		94.8	0.7
2.10	7.90	0.266	23.2	2.3	47.0	41.4	9.3	0.8	11.2		87.2	0.8
4.24	5.76	0.735	32.9	1.1	51.6	45.2	2.1	1.6	25.1		71.8	1.5
5.22	4.78	1.09	37.3	1.5	54.2	43.0	1.1	2.2	32.7		63.6	1.5
6.20	3.80	1.637	36.1	1.1	53.2	45.0	0.7	1.8	39.5		57.0	1.7
8.14	1.86	4.37	43.8	1.1	54.0	44.8	0.1	2.9	68.6		27.2	1.3
10.0	0	Unendlich	50.8	1.3	56.8	41.9	0.0	4.6	95.4		--	--

a) Phenol + Thiophenol = 10 (Zusammensetzung des Katalysators)

b) Wahrscheinlich durch Reduktionswirkung des Thiophenols entstanden

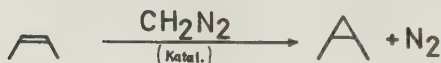
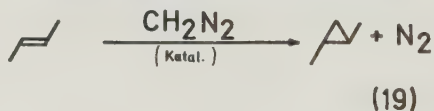
Inter- und intramolekulare Reaktionsprodukte je = 100

5. Metallsalzkatalysierte Reaktionen der Diazoalkane

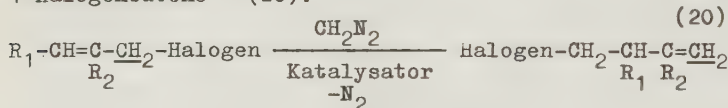
5.1. Metallsalzkatalysen des Diazomethans

In den letzten Jahren wurde verschiedentlich über die katalytische Zersetzung des Diazomethans in Gegenwart von Olefinen oder Aromaten berichtet ³²⁻³⁷).

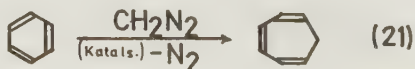
Aus Olefinen entstehen dabei durch stereospezifische Addition einer Methylengruppe Cyclopropane ³²) (19).



Aus Allylhalogeniden erhält man neben Cyclopropanen 4-Halogenbutene ³⁷) (20):



Bei Aromaten (Benzol) führt die Methylenaddition zu Cycloheptatrienen (21) ³⁸).



Unter der großen Zahl der untersuchten Zersetzungskatalysatoren bewirken nur verhältnismäßig wenige eine Methylenaddition. Als besonders wirksam erwiesen sich vor allem Kupfersalze. Andere Metallsalze leiteten lediglich den Zerfall des Diazomethans vor allem zu Äthylen und Polymethylen ein.

Wittig und Mitarbeiter ³³) brachten das unterschiedliche Verhalten der Katalysatoren in Beziehung zum Reduktionspotential der Kationen. Hiernach sollte die Äthylen- bzw. Polymethylenbildung mit abnehmendem Poten-

tial zunehmen. Umgekehrt sollte mit zunehmendem Potential die Stabilität gewisser Metall-Methylen-Komplexe ansteigen. Es ergab sich nach diesen Vorstellungen folgendes Bild:

Ion	Li^+	Mg^{2+}	Be^{2+}	Al^{3+}	Zn^{2+}	Ga^{3+}	Cd^{2+}	In^{3+}	Hg^{2+}
Pot(V)	-3.02	-2.37	-1.70	-1.67	-0.52	-0.52	-0.4	-0.34	+0.85

Polymethylenbildung

Äthylenbildung

Zunahme der Stabilität der Metall-Methylenkomplexe mit partiellen Cyclopropanierungseigenschaften.

Die katalytische Wirksamkeit von Kupfersalzen wurde auf die leichte Einfügbarkeit des Potentials des Kupferions ($\text{CuI} : + 0.52$) in obige Reihe zurückgeführt ³⁷⁾.

Eu.Müller und Mitarbeiter prüften eine Anzahl von Katalysatoren auf ihre Eignung, die Methylenierung von Benzol zu katalysieren ³⁸⁾. Dabei stellten sie fest, daß auch die Anionen der Salze nicht ohne Einfluß auf die Reaktionsergebnisse blieben. Z.B. wurden mit verschiedenen Kupfersalzen bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen ungleiche Ergebnisse erzielt. Außer durch Kupfersalze wurde die Methylenierung des Benzols wenigstens teilweise auch durch Silberpulver, Silbernitrat, Diäthylaluminiumchlorid und Platintetrachlorid ermöglicht.

auf die Möglichkeit der Methylenaddition an Olefine durch Einwirkung von Dialkylaluminiumhalogeniden auf Diazomethan hatte schon Hoberg ³⁹⁾ hingewiesen.

Darüberhinaus ist noch eine Reihe weiterer Metallsalze auf ihre katalytische Wirksamkeit untersucht worden ²⁾.

Unterschiede der katalytischen und der photolytischen Methylenierung

Cyclopropanierungsreaktionen, die ebenfalls stereospezifisch verlaufen,⁵⁾⁴¹⁾ werden bekanntlich auch bei der Belichtung von Diazomethan in Gegenwart von Olefinen oder Aromaten beobachtet²⁾. Im Gegensatz zu den katalytischen Methylenierungen werden bei den photolytischen stets auch Produkte der Einschiebung einer Methylengruppe in CH-Bindungen der Substratmoleküle gefunden. Bei katalytischen Reaktionen bleiben diese Einschiebungen aus.

Für die Unterschiede zwischen Katalyse und Photolyse werden daher unterschiedliche Eigenschaften der Methylenteilchen und unterschiedliche Mechanismen der Methylenübertragung verantwortlich gemacht.

Photolyse (und Thermolyse)

Die auf diese Weise erzeugten Methylenteilchen schieben sich in einer Art Dreizentrenmechanismus⁴⁰⁾ in CH-Bindungen ein oder addieren sich stereospezifisch an eine Doppelbindung^{5) 41)}.

Metallsalzkatalyse

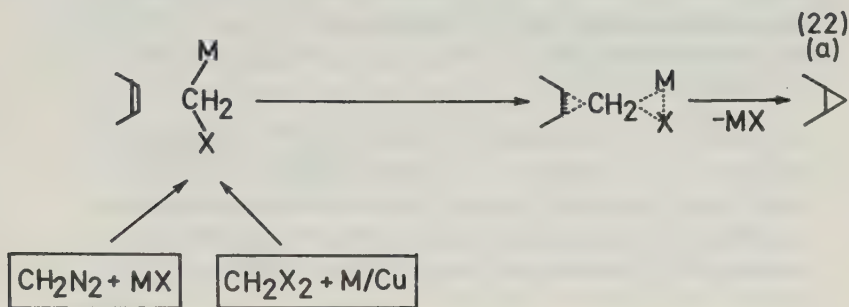
Bei der Metallsalzkatalyse werden dagegen methylenierte Metallkomplexe formuliert, die z.T. in Lösung oder Substanz isoliert werden konnten. Aus den von den Salzen aufgenommenen Diazomethan-Mengen schloß man auf das Vorliegen von Komplexen der Zusammensetzung $M(n)(CH_2X)_n$ ³³⁾, z.B. des Zinkkomplexes $Zn(CH_2J)_2$.

Komplexe dieser Zusammensetzung formuliert man auch für die methylenübertragende Zwischenstufe der Simmons-Smith-Reaktion⁴²⁾⁴³⁾.

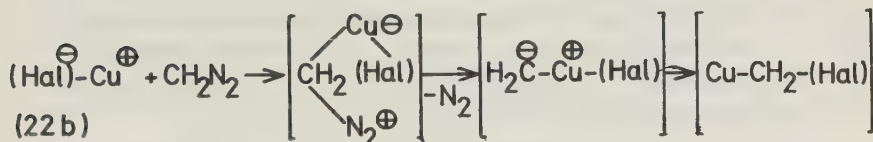
Hier wird der Methylen-Metall-Komplex aus geminalen Dihalogenen (CH_2J_2) und einem Zink-Kupfer-Paar erzeugt.

Lösungen der aus Diazomethan und Metallsalzen hergestellten Metall-Methylen-Komplexe stimmten in ihrer Fähigkeit zur Cyclopropanierung von Olefinen mit den nach der Methode von Emschwiler oder Simmons-Smith hergestellten Komplexen gut überein.

Auf diesen Überlegungen basiert folgende Formulierung des Mechanismus der katalytischen Methylenübertragung: (Lit.-Zit.: 33) 42) 44))



Die Bildung der bisher noch nicht isolierten Kupfer-Methylen-zwischenverbindungen wird von Eu.Müller wie folgt formuliert ³⁸⁾:



Das Nichtauftreten von Einschiebungsprodukten bei katalytischer Diazomethanzersetzung wird auf die Desaktivierung des Methylen durch lose, reversible Einlagerung des Methylen-Elektronenpaares in geeignete Orbitale der Metallkationen zurückgeführt ²⁾. Ein solches "desaktiviertes Carben" ist nach diesen Vorstellungen aus energetischen Gründen zur Einschiebungsreaktion nicht mehr imstande, wohl aber zur Addition an die wesentlich nucleophileren Olefine.

5.2. Metallsalzkatalyse von Homologen des Diazomethans
neben Diazomethan sind einige andere primäre und sekundäre Diazoalkane untersucht worden.

Während Diazomethan lediglich intermolekulare Reaktionen eingehen kann, konkurrieren bei den meisten anderen Diazoalkanen mit den intermolekularen auch intramolekulare Reaktionen.

Ob ein Diazoalkan inter-oder intramolekular reagiert, hängt dabei sowohl von seiner Struktur als auch von den gewählten Reaktionsbedingungen ab. Über entsprechende Beobachtungen wird im Verlaufe dieser Abhandlung noch berichtet werden.

Die Zahl der vorliegenden Arbeiten über katalytische Reaktionen bei Homologen des Diazomethans ist nicht groß. Beispielsweise wurde 2.2.2-Triphenyldiazoäthan neben anderen Reaktionen auch der Zersetzung durch Kupferpulver unterworfen, wobei Triphenyläthen entstand ⁴⁵⁾.

Kirmse und Buschhoff ⁴⁶⁾ untersuchten verschiedene β -Alkoxy- und β,β -Dialkoxydiazoalkane und verglichen die Ergebnisse der Photolyse, Thermolyse und Katalyse durch Säuren, Kupferpulver und Kupfer(I)chlorid. Das 2.2-Dimethyl-2-methoxydiazoäthan z.B. ließ unter den verschiedenen Bedingungen einen recht unterschiedlichen Reaktionsverlauf erkennen. Intramolekulare Einschlebung zu Cyclopropanen wurde nur durch die Photolyse der Diazoverbindung erreicht.

Kirmse und Graßmann ⁴⁷⁾ benutzten Kupfer und einige Metallsalze zum katalytischen Abbau von ω -Diazoalkenen, wobei unter gewissen Bedingungen die carbenoiden Zwischenstufen auch zu intramolekularer Addition befähigt sind. Beim 1-Diazohepten-(6) z.B. stellte sich heraus, daß die metallsalzkatalysierten Reaktionen zwar noch zur Bildung eines intramolekularen Additionsproduktes (Bicyclo-(4.1.0)-heptan) befähigt sind, daß eine Cyclopropanbildung durch 3.1-Hydridverschiebung jedoch nicht

mehr erfolgt. Statt dessen nahm der Anteil an 2.1-Hydridverschiebungsprodukten zu.

Diazoperchlorcyclopentadien reagierte mit substituierten Acetylenen unter dem katalytischen Einfluß von Kupfer bzw. Kupfersulfat zu Additionsprodukten. Dagegen wurde bei der Katalyse durch einen Palladiumchlorid-Allyl- π -Komplex Azin und eine Spiroverbindung gebildet ⁴⁸⁾.

Über den katalytischen Abbau des 2-Diazopropans berichteten Applequist und Babad ⁴⁹⁾. Silber/Silberoxid und Zinkjodid katalysierten die Bildung von Acetonazin und Tetramethyläthen. Intramolekulare Reaktionsprodukte wurden nicht gefunden.

Erinnert werden soll hier auch an die große Zahl der katalytischen Reaktionen mit anderen aliphatischen Diazoverbindungen, z.B. mit Diazoestern und Diazoketonen, die teilweise große präparative Bedeutung gewonnen haben ¹⁴⁾.

5.3. Metallsalzkatalysierte Zersetzung der Diazoalkane I - VII

Die Ergebnisse der Zersetzung der sieben in dieser Arbeit untersuchten Diazoalkane sind in den Tabellen 14-20 zusammengestellt.

5.3.1. Intramolekulare Reaktionsprodukte: Bildung von Olefinen und Cyclopropanen im Verlauf der Katalysereaktionen.

Die metallsalzkatalysierte Zersetzung der Diazoalkane führt in fast allen Fällen zur Bildung von Olefinen und Cyclopropanen.

Die höchsten relativen Cyclopropanausbeuten werden bei der Zersetzung der Diazoneoalkane erzielt. (Tab. 14-17)

Tabelle 14 : Metallsalzkatalysierte Zersetzung von
Diazoneopentan (I)

Katalysator	% C ₅ H ₁₀	Δ	Λ	∇	Σ	$\frac{\Delta}{\Sigma}$	$\frac{\Lambda}{\nabla}$
CuCl	14.5	28.0	44.3	27.7	72.0	0.39	1.60
CuBr	29.7	27.9	48.8	23.3	72.1	0.39	2.09
CuJ	25.6	27.4	47.8	24.8	72.6	0.38	1.93
CuCNS	37.8	30.1	51.6	18.3	69.9	0.43	2.82
CuCl ₂	17.8	20.4	43.0	36.6	79.6	0.26	1.20
4 CuCNxCu(CN) ₂	17.7	15.5	47.5	37.0	84.5	0.18	1.28
Cu(OAc) ₂	13.3	8.3	45.0	46.7	91.7	0.09	0.96
Cu(II)Oleat	15.1	8.8	43.1	48.1	91.2	0.10	0.90
AgCl	82.3	19.2	73.0	7.8	80.8	0.24	9.35
AgBr	89.2	19.1	74.0	6.9	80.9	0.27	10.72
AgJ	92.7	14.3	78.2	7.5	85.7	0.17	10.43
AgF	71.8	17.4	74.8	7.8	82.6	0.21	9.60
AgCN	70.8	13.0	76.3	10.7	87.0	0.15	7.13
KAg(CN) ₂	47.0	11.6	69.8	18.6	88.4	0.13	3.76
AgCNS	98.6	11.6	80.8	7.6	88.4	0.13	11.60
AgN ₃	87.7	17.6	73.7	8.7	82.4	0.21	8.47
Ag ₂ CO ₃	75.3	16.2	75.8	8.0	83.8	0.19	9.48
Ag ₂ O	86.2	13.5	78.0	8.5	86.5	0.16	9.18
AgOAc	65.5	19.9	66.2	13.9	80.1	0.25	4.76
Ag ₂ SO ₄	60.4	31.4	51.8	16.8	68.6	0.46	3.09
NiCO ₃	67.6	4.2	33.2	62.6	95.8	0.04	0.52
MnCO ₃	97.1	1.4	27.8	70.8	98.6	0.01	0.39
CoCO ₃	65.0	1.1	37.7	61.2	98.9	0.01	0.53
ZnJ ₂	81.0	1.8	85.6	12.6	98.2	0.02	6.34
CdJ ₂	70.8	2.7	79.4	17.9	97.3	0.03	4.34
HgCl ₂	89.4	0.4	92.5	7.1	99.6	0.00	13.04
Hg ₂ Cl ₂	83.0	0.6	87.5	11.9	99.4	0.01	7.35
SnJ ₂	78.1	1.4	40.8	57.8	98.6	0.01	0.71
PbJ ₂	76.4	1.5	37.5	61.0	98.5	0.02	0.62

Tabelle 15 : Metallsalzkatalysierte Zersetzung von 2,2-Diäthyl-1-diazobutan (II)

Katalysator	% C_8H_{16}				Σ
CuCl	31.9	71.2	17.4	11.4	28.8
CuBr	22.3	71.7	14.8	13.5	28.3
CuJ	18.0	73.8	13.9	12.3	26.2
CuCNS	25.4	90.7	9.3	Spur	9.3
$CuSO_4 \times 5 H_2O$	31.6	82.6	9.7	7.7	17.4
AgCl	60.2	55.4	38.3	6.3	44.6
AgBr	88.0	56.0	37.8	6.2	44.0
AgN_3	40.5	49.1	44.9	6.0	50.9
AgJ	67.5	44.1	49.3	6.6	55.9
AgCN	72.9	43.2	49.0	7.8	56.8
AgCNS	49.4	47.3	46.1	6.6	52.7
Ag_2SO_4	57.2	49.9	44.0	6.1	50.1
Ag_2CO_3	44.0	49.8	43.9	6.3	50.2
$AgNO_3$	46.4	49.3	44.0	6.7	50.7
AgOAc	42.2	48.5	44.5	7.0	51.5
ZnJ_2	74.8	11.5	68.7	19.8	89.5
CdJ_2	57.2	15.2	76.0	8.8	84.8
$HgCl_2$	64.0	13.0	87.0	Spur	87.0

Tabelle 16 : Metallsalzkatalysierte Zersetzung von 2,2-dimethyl-1-diazobutan (III)

Katalysator	% C ₆ H ₁₂								$\sum$ OLEFINE	$\sum$ I-OLEFINE	20/10	$\frac{\text{CH}_4}{\text{C}_2\text{H}_6}$	
CuClNS	a	9.2	34.8	24.9	4.7	28.0	4.7	2.9	59.7	40.3	7.6	4.19	4.4
CuClNS	b	12.3	39.9	32.9	3.9	18.3	15.0	Sp.	62.8	37.2	3.9	5.25	1.5
CuCl	a	22.7	34.0	16.2	4.3	42.2		3.3	50.2	49.8	7.6	6.30	
CuBr	a	14.6	32.9	17.6	5.8	36.7		4.0	50.5	49.5	9.8	5.61	
CuJ	a	10.2	28.3	17.8	6.6	41.0		6.3	46.1	43.9	12.9	4.79	
AgCl	a	80.2	17.9	23.7	Spur	58.4		Sp.	41.6	58.4	Spur	2.26	
AgCl	b	68.8	16.6	25.0	Spur	52.5	5.9	Sp.	31.6	68.4	Spur	1.99	8.9
AgBr	a	77.3	17.8	22.9	Spur	59.3		Sp.	40.7	59.3	Spur	2.33	
AgBr	b	63.5	16.5	27.1	0.8	50.5	5.2	0.4	43.6	56.4	1.2	1.83	9.1
AgJ	a	64.4	13.9	16.9	Spur	69.2		Sp.	30.8	69.2	Spur	2.45	
AgJ	b	96.3	12.3	18.3	0.5	60.9	7.5	0.5	30.6	69.4	1.0	2.02	7.7
AgN ₃	a	87.8	15.0	16.7	Spur	68.3		Sp.	31.7	68.3	Spur	2.69	
AgCNS	a	87.3	15.8	14.4	Spur	69.8		Sp.	30.2	69.8	Spur	3.28	
AgCN	a	83.0	15.4	14.3	Spur	70.3		Sp.	29.7	70.3	Spur	3.23	
AgNO ₃	a	92.5	15.4	18.1	Spur	66.5		Sp.	33.5	66.5	Spur	2.56	
AgOAc	a	81.7	15.1	18.1	Spur	68.9		Sp.	33.2	66.8	Spur	2.50	
Ag ₂ CO ₃	a	97.3	15.4	21.3	Spur	66.4		Sp.	36.7	63.3	Spur	2.17	
Ag ₂ SO ₄	a	95.6	15.8	20.2	Spur	64.0		Sp.	36.0	64.0	Spur	2.34	
Ag ₂ SO ₄	a	93.1	15.2	20.2	1.0	53.7	9.1	0.8	35.4	64.6	1.8	2.26	5.5
Ag ₂ SO ₄	b	61.8	13.8	15.5	Spur	61.1	9.6	Sp.	29.3	70.7	Spur	2.67	6.4
HgCl ₂	a	93.1	1.1	1.0	0.7	70.1	26.6	0.5	2.1	97.9	1.2	3.30	2.6
CdJ ₂	a	94.5	4.8	5.7	1.8	68.9	17.3	1.5	10.5	89.5	3.3	2.53	3.7
ZnJ ₂	a	92.9	4.1	3.6	5.5	66.5	16.1	5.5	7.7	92.3	11.0	4.19	3.6
NiCO ₃	a	86.6	6.7	9.8	12.9	43.1	7.0	13.5	16.5	83.5	26.4	2.05	3.1

Substanzangaben in %

a = n-Pentan, b = Äther

Substanzangaben in %

Tabelle 17 : Metallsalzkatalysierte Zersetzung von 2.2.3-Trimethyl-1-diazobutan (IV)

Katalysator

$\frac{\%}{C_7H_{14}}$	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	$\frac{CH_3}{i-C_3H_7}$
a	17.7	7.5	36.3	40.8	3.7	8.2	2.9	1.6	43.8	9.8	1.24	11.5
a	11.8	8.0	33.5	36.3	6.2	10.4	3.8	1.8	41.5	12.2	1.42	9.5
a	8.7	9.1	36.4	40.1	6.3	12.6	3.4	2.1	45.5	14.7	1.50	8.9
a	6.8	7.3	36.5	36.9	15.1	6.6	3.6	4.0	43.8	10.6	1.20	6.4
b	12.1	17.4	65.0	17.6	Spur	Spur	Spur	Spur	82.4	Spur	1.61	groß
a	17.6	5.6	32.0	33.3	14.0	12.7	1.3	1.1	37.6	13.8	1.05	25.0
a	99.1	7.6	30.3	57.9	Spur	1.8	1.8	0.6	37.9	2.4	1.50	34.3
a	60.7	8.4	41.7	44.8	Spur	4.5	0.6	Spur	50.1	4.5	1.21	82.2
a	72.8	8.5	24.6	61.5	Spur	1.9	2.5	Spur	33.0	1.9	2.06	25.8
a	53.2	9.6	21.9	61.4	Spur	3.4	3.7	Spur	31.5	3.4	2.62	17.5
a	55.2	10.5	20.0	64.0	Spur	1.5	4.0	Spur	30.5	1.5	3.15	16.5
a	53.4	9.4	25.1	61.1	Spur	2.4	2.0	Spur	34.5	2.4	3.23	31.8
a	47.6	8.8	19.9	60.7	Spur	7.4	2.4	0.8	28.7	8.2	2.66	30.0
a	60.0	8.4	28.4	58.4	0.9	2.4	2.4	Spur	36.8	2.4	1.63	25.4
a	58.9	9.0	29.5	53.4	Spur	4.6	3.5	Spur	38.5	4.6	1.83	16.6
a	57.5	9.6	29.7	57.6	Spur	2.2	1.9	Spur	39.3	2.2	1.94	31.0
b	71.4	8.9	26.1	59.4	Spur	1.7	3.9	Spur	35.0	1.7	2.05	15.7
a	65.9	0.6	2.1	72.3	4.0	2.0	19.0	Spur	2.7	2.0	1.72	4.1
b	60.5	Sp.	Spur	77.9	Spur	Spur	22.1	Spur	Spur	Spur	--	3.5
a	49.6	1.5	3.6	52.4	7.4	16.2	9.9	7.3	5.1	23.5	2.50	4.5
b	57.6	1.6	3.4	69.5	6.3	7.0	11.2	2.6	5.0	9.6	2.82	6.0
a	61.5	1.5	12.5	34.5	13.3	28.2	4.2	9.0	14.0	37.3	0.90	5.5

Metallsalzkatalysierte Reaktionen der Diazoalkane :

Tabelle 18 : Zersetzung von 2-Äthyl-1-diazobutan (V)

Katalysator	% C_6H_{12}	% 	% 	% 	% 	% $\sum \Delta$	% $\sum \equiv$
CuCNs	57.4	2.0	Spur	98.0	-	2.0	98.0
Ag ₂ SO ₄	92.3	21.3	2.4	76.3	-	23.7	76.3
ZnJ ₂	77.1	11.8	Spur	86.8	1.4	11.8	88.2
HgCl ₂	43.7	17.5	1.6	80.9	-	19.1	80.9

Lösungsmittel : Methylcyclohexan

Tabelle 19 : Zersetzung von 1-Diazo-n-pentan (VI)

Katalysator	% C_5H_{10}	% 	% 	% 	% 	% $\sum \Delta$	% $\sum \equiv$
CuCNs	49.0	-	100.0	Spur	Spur	Spuren	100
Ag ₂ SO ₄	84.2	2.4	97.6	--	--	--	97.6
ZnJ ₂	90.5	2.4	97.6	--	--	--	97.6
HgCl ₂	68.0	2.4	97.6	--	--	--	97.6
NiCO ₃	99.1	1.0	98.5	0.5	--	0.5	99.0

Lösungsmittel: Methylcyclohexan

Tabelle 20 : Zersetzung von Cyclohexyldiazomethan (VII)

Katalysator	% 	% 	% 	% 
CuCNs	---	100.0	---	---
Ag ₂ SO ₄	3.0	97.0	---	---
HgCl ₂	3.0	94.5	Spur	2.5

Lösungsmittel: n-Pentan

Die Diazoalkane mit β -Wasserstoff fördern bei ihrer Metallsalzkatalyse ebenfalls Cyclopropane, in wesentlich höheren Anteilen jedoch die Produkte der 2.1-Hydridverschiebung (1-Olefine) (Tabellen 18-20).

Die aus den Diazoneoalkanen hervorgehenden Olefine sind Alkylwanderungsprodukte.

5.3.2. Abhängigkeit des Katalyseverlaufs von der Art der Zersetzungskatalysatoren

Der Verlauf der Katalysereaktionen läßt eine deutliche Abhängigkeit von der Art der Kationen der zersetzenden Salze erkennen.

5.3.2.1. Kupfer- und Silbersalze

Die höchsten Cyclopropananteile an den intramolekularen Reaktionsprodukten erhält man bei der katalytischen Zersetzung der Diazoalkane durch Kupfer- und Silbersalze. Die Ergebnisse lassen allerdings trotz charakteristischer Übereinstimmungen relativ große Variationsbreiten erkennen.

Die relativ höchsten Cyclopropanausbeuten liefert die Zersetzung der Diazoneoalkane.

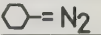
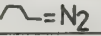
Die Katalyse durch die "einschiebungswirksamen" Kupfer- und Silbersalze fördert bei den Diazoalkanen mit β -Wasserstoff geringere Cyclopropanausbeuten. In zunehmendem Maße werden Produkte der 2.1.-Hydridverschiebung gebildet.

Unterschiede in der katalytischen Wirkungsweise von Kupfer- und Silbersalzen

Bei der metallsalzkatalysierten Zersetzung von Diazoalkanen mit β -Wasserstoff wird auch einer der Unterschiede deutlich, die zwischen den Wirkungsweisen der Kupfer- und Silbersalze bestehen: Während Silbersalze (z.B. Ag_2SO_4) auch in diesen Diazoalkansystemen noch immer Cyclopropane liefern, wird bei den Kupfersalzen

(z.B. CuCNS) die Tendenz zur überwiegenden Bildung von 2.1-Hydridverschiebungsprodukten sichtbar (Tab. 21).

Tabelle 21: Unterschiede in der katalytischen Wirksamkeit von Cu- u. Ag-Salzen: Differierende Cyclopropanausbeuten

DIAZOALKAN	% CYCLOPROPANE	
	CuCNS	Ag ₂ SO ₄
 =N ₂	2.0	23.7
 =N ₂	0.0	3.0
 =N ₂	0.0	2.4

Die Unterschiede in der Wirkungsweise der Cu- und Ag-Salze hinsichtlich der Verteilung der isomeren Cyclopropane, die aus den Diazoalkanen III und IV entstehen können, sind weniger markant. Bei der Betrachtung der statistisch korrigierten Konkurrenzkonstanten der Cyclopropane (Tabellen 16, 17) beobachtet man z.T. fließende Übergänge. Die Konkurrenzkonstanten liegen beim Diazoalkan III

für Ag-Salze zwischen 2.0 und 3.3

für Cu-Salze zwischen 4.2 und 6.3

und beim Diazoalkan IV

für Ag-Salze zwischen 1.2 und 3.2

für Cu-Salze zwischen 1.2 und 1.6

Unterschiedlichen Einfluß haben Cu- und Ag-Salze auch auf die Verteilung der Olefine, die aus Methyl-, Äthyl- (Diazoalkan III) und Isopropylwanderung (Diazoalkan IV) hervorgehen (Tabellen 16, 17, 22a, 22b).

Im allgemeinen findet man bei Silbersalzkatalyse höhere Anteile an Methylwanderungsprodukten (Tabelle 22a u. 22b).

Tabellen 22a und 22b: Unterschiedlicher Einfluß von Cu- und Ag-Salzen auf die Konkurrenz Methyl-/Äthylwanderung (22a) bzw. Methyl-/Isopropylwanderung (22b)

a) 			b) 	
KATALYSATOR	CH ₃ /C ₂ H ₅	LÖSUNGSM.	CH ₃ /i-C ₃ H ₇	LÖSUNGSM.
Ag ₂ SO ₄	6.40	Äther	310	Pentan
CuCNS	1.47	"	64	"

Noch deutlicher werden die Unterschiede zwischen Kupfer- und Silbersalzen bei Betrachtung der intermolekularen Reaktionsprodukte: Bei entsprechenden Untersuchungen am Diazoneopentan wurde festgestellt, daß Kupfersalze (sie lassen in diesem Fall vorwiegend intermolekulare Reaktionsprodukte entstehen) die Bildung von Pivalaldehyd-Azin und trans-Di-tert.-butyläthylen katalysieren (sh. Tabelle 24), während nach der Einwirkung der Silbersalze diese Produkte nicht gefunden werden konnten. Die Ausbeuten an intramolekularen Reaktionsprodukten aus Diazonopalkanen sind bei Cu-Salzkatalysen allgemein niedriger als bei Silbersalzkatalysen.

5.3.2.2. Andere Metallsalzkatalysatoren

Auch die übrigen als Katalysatoren einsetzbaren Metallsalze lassen gewisse Spezifitäten erkennen: In ähnlicher Weise wie die Silbersalze reagieren Quecksilber-, Zink- und Cadmiumsalze, allerdings liefern sie nur sehr wenig Cyclopropanderivate.

Eine weitere Gruppe, die zu weitgehend übereinstimmenden Reaktionsergebnissen führt, stellen die hier untersuchten Carbonate von Nickel, Mangan und Kobalt dar. Sie fördern ebenfalls nur geringe Mengen an Cyclopro-

panen, lassen aber unter den Olefinen in großen Anteilen auch die 1-Olefine entstehen.

In ähnlicher Weise wie Ni-, Mn- und CoCO_3 reagieren auch Blei (II)- und Zinn (II)dijodid. Sie wurden jedoch nur bei der Katalyse von Diazoneopentan eingesetzt.

Eine Reihe weiterer Salze und Oxide wurde auf ihre katalytische Wirksamkeit ebenfalls untersucht¹⁸⁾. Ihre Reaktionsergebnisse ähneln allerdings stark denen der bereits beschriebenen Protonenkatalyse, so daß sie hier nicht weiter aufgeführt werden sollen. Zu diesen Katalysatoren gehören Neodym- und Praseodymchlorid, sowie Antimonpentoxid und Aluminiumoxid.

Katalytisch wirksam war auch ein Palladium-Allyl- π -Komplex⁵⁰⁾ (sh. Tabelle 24). Er katalysierte im wesentlichen intermolekular ablaufende Reaktionen (bei Diazoneopentan die Bildung von Pivalaldehyd-Azin und trans-Di-tert.-butyläthylen).

5.3.2.3. Nicht- oder schlecht wirksame Katalysatoren

Eine große Zahl von Metallsalzen erwies sich als katalytisch unwirksam. Hierzu gehören alle Alkali- und Erdalkalisalze. Auch mit Gold-, Palladium- und Thalliumsalzen zeigten die Diazoalkane unter den gewählten Bedingungen keine Reaktionsbereitschaft.

Von einigen Katalysatoren wurden sehr langsame Reaktionen eingeleitet, die eindeutige Schlüsse nicht zuließen.

Während einfache Silber- und Kobaltsalze gute Katalysatoren darstellen, erweisen sich ihre Komplexsalze als schlechte Katalysatoren. Der relativ instabile Dicyanoargentatkomplex $\text{KAg}(\text{CN})_2$ (pK-Wert in H_2O ca. -1) leitet eine sehr langsame Reaktion

ein, die sehr wahrscheinlich auf den vorhergehenden Zerfall des Komplexes zurückzuführen ist. Der sehr stabile Kobaltkomplex $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ (pK-Wert in H_2O ca.-19) ist katalytisch unwirksam.

5.3.3. Zum Mechanismus der Metallsalzkatalyse

5.3.3.1. Homogenität der Katalyse

Die "Kationenspezifität" der Katalyse läßt auf den überwiegend homogenen Charakter der im allgemeinen in der Nähe der Katalysatoroberfläche verlaufenden Reaktionen schließen.

Zur Sicherung dieser Annahme wurden Versuche mit in Kohlenwasserstoffen bzw. Äther löslichen Salzen unternommen. Dabei stellte sich heraus, daß es gleichgültig war, ob die Katalysatoren (Cu(II)acetat , Cu(II)oleat) der Diazoalkanlösung in festem oder gelöstem Zustand zugesetzt wurden. In beiden Fällen waren die Ergebnisse identisch.

5.3.3.2. Abhängigkeit des Katalyseverlaufs vom Orbitalssystem der Kationen

Die Formulierung eines Mechanismus für die metallionenkatalysierte Diazoalkanersetzung muß berücksichtigen, daß unter den Endprodukten der Reaktionen sowohl solche gefunden werden, deren Entstehen über einen Carbenmechanismus erklärt werden kann, als auch solche, die ihr Entstehen einer vorausgegangenen Alkylwanderungsreaktion verdanken.

Schon ein oberflächlicher Blick auf die relativen Anteile der einzelnen Reaktionsprodukte läßt erkennen, daß für den Verlauf der Katalysen die chemischen Eigenschaften der katalysierenden Kationen offenbar von ausschlaggebender Bedeutung sind. Da die chemischen

Eigenschaften der Elemente hauptsächlich von ihrer Elektronenhülle bestimmt werden, ist es leicht möglich, als Bezugssystem zur Beurteilung der spezifischen Wirkung der Katalysatoren deren Position im Periodensystem der Elemente zu wählen.

Die "katalysefreudigsten" Katalysatoren sind Ionen der sog. Übergangselemente, die bekanntlich auch typische Komplexbildner sind. Die typischen Nichtkomplexbildner, z.B. die Alkalimetalle, erweisen sich den Diazoalkanen gegenüber als katalytisch völlig unwirksam. Auch einige andere Ionen von Elementen, die zwar nicht zu den Übergangselementen zählen, aufgrund ihres Orbitalsystems aber die Bildung relativ stabiler Komplexe zulassen, wie z.B. das Aluminiumion (Anionenkomplex z.B. $(Al(OH)_4)^-$), sind, wie frühere Untersuchungen zeigten, katalytisch wirksam³⁹⁾.

Die Ähnlichkeit der durch Silber- und Kupfersalze katalysierten intramolekularen Reaktionen, ist sicher auf den ähnlichen Aufbau der äusseren Elektronenhüllen beider Kationen zurückzuführen.

Auch die Ionen der in einer Kolonne des Periodensystems stehenden Elemente Zink, Cadmium und Quecksilber fördern sehr ähnliche Reaktionsergebnisse bei der Diazoalkankatalyse. Für Zinn- und Bleisalze gilt dasselbe.

Die im Periodensystem der Elemente nebeneinander stehenden Elemente Kobalt, Mangan und Nickel, die ihre 3-d-Schale auffüllen und im Gegensatz zum Kupfer schon eine vollbesetzte 4-s-Bahn besitzen, reagieren in der Diazoalkankatalyse ebenfalls sehr ähnlich.

5.3.3.3. Wechselwirkung der katalysierenden Kationen und des α -C-Atoms der Diazoalkane. Carbenoide und Metallocarboniumionen als Zwischenprodukte

Es kann angenommen werden, daß die Metallsalzkatalyse der Diazoalkane durch eine Wechselwirkung des nucleo-

philen α -C-Atome und eines elektrophilen Metall-Kations eingeleitet wird, der die Eliminierung der Diazogruppe folgt. Ob es dabei zur Ausbildung einer festen Kohlenstoff-Metall-Bindung kommt, wie sie für die Metall-Methylen-Komplexe formuliert wurde, muß offen bleiben. Metallorganyle, besonders solche, an denen Kupfer und Silber beteiligt sind, sind gewöhnlich sehr instabil und zerfallen meist in Radikale und die Metalle. Bei der Diazoalkankatalyse durch Kupfer- und Silbersalze werden aber solche Reaktionen, die sich durch die Reduktion (Schwarzfärbung) der Katalysatoren bemerkbar machen müßten, nur selten beobachtet. Als Nebenreaktionen sind sie aber nicht gänzlich auszuschließen.

Im allgemeinen dürfte die Beziehung zwischen katalysierendem Metallion und α -C-Atom wesentlich lockerer sein als in einer echten metallorganischen Bindung. Jedoch dürften in den einzelnen Fällen auch sehr unterschiedliche Bindungsgrade vorliegen.

Man wird dem beobachteten Reaktionsverlauf wohl am ehesten gerecht, wenn man dem postulierten Zwischenprodukt der Diazoalkan-Metallsalzkatalyse eine Zwittereigenschaft zwischen Carben und Metallocarboniumion zuordnet. In einem solchen Teilchen besäße das α -C-Atom eine positive Teilladung, welche die beobachteten Alkylwanderungen verständlich werden läßt. Andererseits hätte das Teilchen noch genügend Carben-Eigenschaften, um auch typische Carbenreaktionen verständlich erscheinen zu lassen. Je nach Art des katalysierenden Salzes dürften dann die Eigenschaften eines solchen Zwischenproduktes mehr auf der Seite eines Metallocarboniumions oder auf der Seite eines Carbens sein.

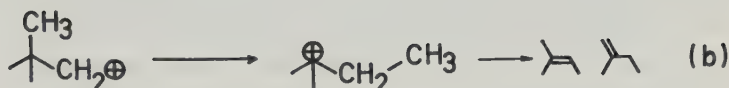
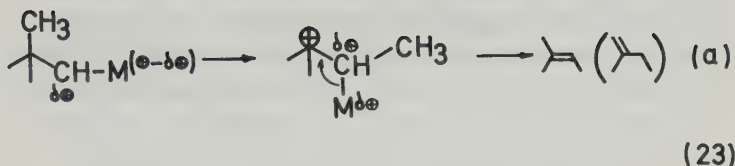
Das vom α -C-Atom für die Bindungsbeziehung zum Kation zur Verfügung gestellte Elektronenpaar dürfte wie bei vielen Komplexbildungen dativ in das Orbitalsystem des katalysierenden Kations mehr oder weniger fest eingebaut werden. Vereinfachend wird man annehmen kön-

nen, daß festem Einbau in das Kationenorbitalsystem auch der größere Metallocarboniumionencharakter entspricht. Umgekehrt wird lockerem Einbau des vom α -C-Atom zur Verfügung gestellten Elektronenpaares auch der höhere Carbencharakter entsprechen.

Der Versuch, den Vorstellungen Wittigs und seiner Mitarbeiter entsprechend, die Wirkungsweise der Katalysatoren in einfacher Weise als Funktion der Redoxpotentiale darzustellen, führt bei der Katalyse der hier untersuchten Diazoalkane zu unlösbaren Widersprüchen. Beispielsweise sind die Reduktionspotentiale von Ag^+ (0.80 V), Hg^{2+} (0.85 V) und Hg_2^{2+} (0.80 V) fast gleich, während die Katalyseergebnisse voneinander völlig abweichen: Die quecksilbersalzkatalysierten Reaktionen ähneln im Ergebnis denen, die durch Zinkjodid eingeleitet werden. Das Potential des Zinks beträgt aber -0.76 V. Entscheidend für den Verlauf der Katalyse ist also der Aufbau der Atom- bzw. Ionenhülle des katalysierenden Kations.

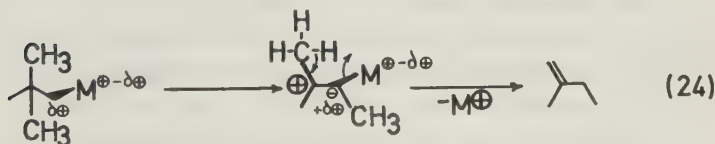
Von sehr großer Bedeutung für das Verständnis des Katalysemechanismus ist die Beobachtung, daß bei vielen Metallsalzkatalysen der Anteil an 1-Olefinen gering ist. Dieser Effekt muß erwartet werden, wenn die Modellvorstellung vom Metallo-Carboniumion zutreffen soll. Bei der Olefinbildung kann sich die Doppelbindung nur zwischen dem Kohlenstoffatom bilden, welches durch das später wieder austretende Metallion fixiert ist und dem Kohlenstoffatom, das durch Anionotropie positiviert wird (23a). Dadurch wird die Bildung einiger Olefine, die bei Protonenkatalyse gefunden werden (23b), verhindert. In der Regel sind das 1-Olefine.

Ganz verwirklicht ist die Gl. 23a nie. Stets werden neben den 2-Olefinen auch 1-Olefine, teilweise sogar in beträchtlichen Anteilen gefunden. Während bei Ka-



talysen mit Ag-, Hg- und Zn-Salzen die 2-Olefine stark überwiegen, sind die 1-Olefin-Anteile bei Kupfersalzkatalysen oft schon wesentlich höher. Besonders hoch liegen sie bei Reaktionen, die durch NiCO_3 , MnCO_3 und CoCO_3 eingeleitet werden.

Einerseits kann man für diese Verhältnisse nebenher ablaufende Protonenreaktionen verantwortlich machen. Andererseits ist aber angesichts der bemerkenswerten Übereinstimmungen der Olefinverteilung innerhalb der einzelnen Katalysatorgruppen (Ni, Mn, Co; Pb und Sn) auch die Vermutung geäußert worden ¹⁸⁾, daß noch ein anderer Mechanismus mit im Spiel ist. Die Bildung von 1-Olefinen wurde mit dem Auftreten einer 3.1-Prototropie erklärt. Ein γ -Proton soll das am Carbenoid fixierte Kation verdrängen.



Der Feuchtigkeitsgehalt der "trockenen" Salze wurde nicht überprüft. In den Fällen der Katalyse, in denen größere Mengen an 1-Olefinen gebildet werden, ist die Interpretation der Ergebnisse daher nicht immer leicht. Die Frage, ob die Bildung größerer

Anteile an 1-Olefinen auf Protoneneinfluß zurückgeht oder eine spezifische Wirkung des Katalysators ist, muß daher in manchen Fällen offen bleiben. Auch die Möglichkeit der Isomerisierung kann in Betracht gezogen werden. Diese müßte allerdings nur während des Reaktionsgeschehens stattfinden, da Versuche, Olefinlösungen durch die angewandten Katalysatoren nachträglich zu isomerisieren, erfolglos blieben.

Der Einfluß der Anionen auf die Katalyseergebnisse durch Metallsalze ist zwar offensichtlich, jedoch völlig unspezifisch. Er dürfte sich vor allem über die Polarisierung der Ionenhülle des katalysierenden Kations auswirken.

5.3.3.4. Zum Energieinhalt der Carbenoide

5.3.3.4.1. Auswirkung auf die Cyclopropanbildung und die Hydridverschiebung

Schon im Abschnitt über die Photolyse und die Thermolyse der Diazoalkane wurde erwähnt, daß die Einschiebung in γ -CH-Bindungen wahrscheinlich aus einer ekliptischen Konformation erfolgt (s.(5), S.13).

Der Übergang von der energetisch begünstigten gestaffelten Konformation in die einschiebungsbereite ekliptische Konformation bedarf eines Zuschusses an Aktivierungsenergie.

Dieser Energiebetrag wurde auch dafür verantwortlich gemacht, daß in den Systemen, in denen durch Einschiebung in primäre und sekundäre bzw. tertiäre CH-Bindungen verschiedene Cyclopropane gebildet werden können, scheinbar eine Selektivität zugunsten primärer CH-Bindungen zu beobachten ist. Zahlenmäßig wurde dies in den Konkurrenzkonstanten ausgedrückt, die in jenen Fällen kleiner als 1 waren.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Photolysen ergaben Konkurrenzkonstanten, die zwar auch kleiner als 1 waren, jedoch über denen der Bamford-Stevens-

Reaktion lagen. Dieses Phänomen wurde dadurch erklärt, daß die "heißeren" Photolyse-Carbene den zur Drehung nötigen Energiebetrag ihrem eigenen Energiereservoir leichter entnehmen könnten.

Die Konkurrenzkonstanten der Metallionenkatalyse liegen durchweg über 1. Die Carbenoide zeigen also nun "offen" ihre Selektivität zugunsten sekundärer und tertiärer CH-Bindungen und damit ihren elektrophilen Charakter.

Läßt man den Grundsatz gelten, daß geringer Selektivität (also statistischer Verteilung) ein hoher Energieinhalt entspricht und umgekehrt, dann dürfte es sich bei den Carbenoiden um "energiearme Carbene" handeln.

Da mit den Carbeneigenschaften des carbenoiden Zwischenproduktes auch die Carboniumioneneigenschaften konkurrieren, tritt neben die für die Einschiebungsreaktion aufzuwendende Aktivierungsenergie auch diejenige, die für die Alkylwanderungsreaktionen aufgebracht werden muß.

Es ist zu erwarten, daß sich der unterschiedliche Energieinhalt der durch die verschiedenen Katalysatoren erzeugten Carbenoide auch in unterschiedlicher Fähigkeit zur Realisierung der zur Einschiebung notwendigen ekliptischen Konformation auswirkt. Diese Erwartung wird durch die Ergebnisse beim Diazoneopentan bestätigt. In diesem System liegen die Cyclopropanausbeuten der Katalyse wesentlich unter denen der Photolyse und der Thermolyse.

wie schnell sich die Verhältnisse ändern können, zeigen die Ergebnisse beim 2.2-Diäthyl diazobutan. Eine Reihe von Metallsalzkatalysatoren läßt hier höhere relative Cyclopropanausbeuten entstehen als die Photolyse. Selbst HgCl_2 , Zn J_2 und CdJ_2 , die mit Diazoneopentan zu sehr geringen Cyclopropanausbeuten führten, fördern im zweiten System recht beträchtliche Cyclopropanmengen,

obgleich die sterische Hinderung durch die voluminöseren Äthylgruppen größer geworden ist. Man wird für diese Phänomene vor allem zwei Gründe verantwortlich machen müssen:

1. Es werden im Gegensatz zum ersten System sekundäre CH-Bindungen bei der Einschiebung gelöst.
2. Die konkurrierende Alkylwanderungsreaktion erfordert die Verschiebung einer Äthylgruppe, deren Wanderungstendenz - wie im Verlaufe dieser Arbeit mehrmals gezeigt werden konnte - wesentlich geringer ist als die der Methylgruppe.

Erwartungsgemäß sinken die Cyclopropanausbeuten bei der katalytischen Zersetzung der Diazoneoalkane III und IV wieder auf Werte ab, die unter denen der Photolyse und der Thermolyse liegen. Da hier aber jeweils nur 2 Methylgruppen wandern können, liegen die Cyclopropanausbeuten über denen des Systems I.

Die Vorstellungen von der Korrelation des Energieinhalts des Carbenoids mit der Selektivität und den Cyclopropanausbeuten werden durch die graphische Darstellung der Katalyseergebnisse durch Ag- und Cu-Salze mit den Diazoalkanen III und IV veranschaulicht. Auf der durch die aufgetragenen Werte (Selektivität/Cyclopropanausbeute) skizzierten Kurve können auch die Werte der Thermolyse und der Photolyse untergebracht werden (sh. graphische Darstellungen Seite 65 und 66).

Aus dem Diazoalkan V kann ein Paar cis-trans-isomerer Cyclopropane entstehen. Es zeigt sich, daß das trans/cis-Verhältnis von der Photolyse über die Bamford-Stevens-Thermolyse zu den Carbenoiden hin beträchtlich ansteigt, was mit dem abnehmenden Energieinhalt und der damit verbundenen geringer werdenden Realisierungswahrscheinlichkeit der Einschiebung zum cis-Cyclopropan erklärt werden kann (Tab. 23).

20/10
Selektivität

Thermolysen des Diazoalkans ●

Zersetzung des Diazo-
alkans durch Ag-Salze ○

9, 8

1 in Diglyme, 2 in Octanol, 3
in β -Phenyläthanol, 4 in Carbit-
ol, 5 in Octanol/Octanolat, 6 in
Diglyme + K-Methylat, 7 in Digly-
me + Na-Methylat, 8 in Diglyme +
Li-Methylat

Thermolysen des Tosylhydrazon-
Lithium-Salzes ●

9 in Diglyme + Na-Methylat, 10
in Diglyme + Mg-Methylat, 11 in
Diglyme + K-Methylat, 12 in Digly-
me + Li-Methylat

15, 10, 7

10, 11

5, 13, 3

12, 14, 11

12, 14

12, 14

12, 14

12, 14

12, 14

12, 14

12, 14

12, 14

12, 14

12, 14

12, 14

12, 14

12, 14

12, 14

12, 14

12, 14

12, 14

12, 14

12, 14

12, 14

12, 14

12, 14

12, 14

12, 14

12, 14

12, 14

12, 14

12, 14

12, 14

12, 14

12, 14

12, 14

1' AgCl in Methylcyclo-
hexan (MCH), 2' AgCl in
Äther, 3' AgBr in MCH,
4' AgBr in Äther, 5' AgJ
in MCH, 6' AgJ in Äther;
7' AgN₃, 8' Ag₂S, 9'
AgCN, 10' AgNO₃, 11' AgOAc
12' Ag₂SO₃, 13' Ag₂SO₄,
14' Ag₂SO₄ (alle in MCH),
15' Ag₂SO₄ in Äther



% Cyclopropane

100

80

60

40

20

0

30/10-

Selektivität

Zersetzung des Diazoalkans

1 Photolyse in n-Pentan (Niederdruckbrenner) ○

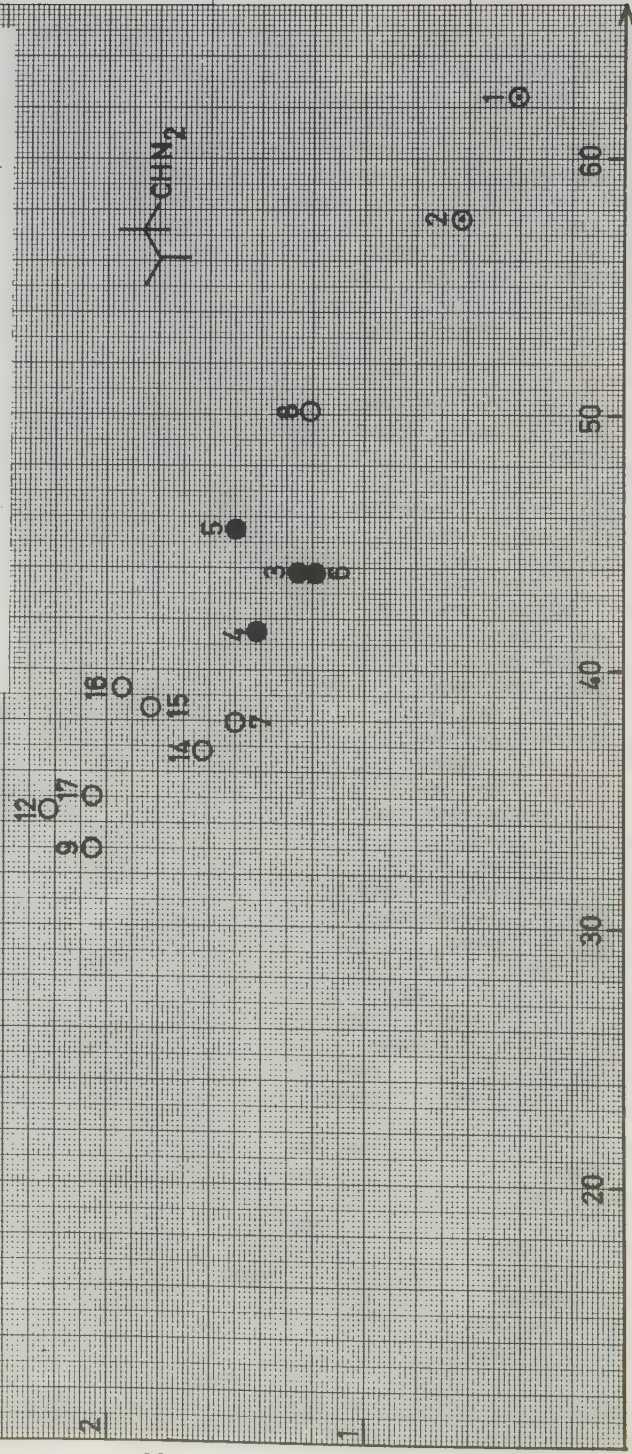
2 Photolyse in Äther (Hochdruckbrenner) ○

Katalytische Reaktionen mit Kupfersalzen ●

3 CuCl, 4 CuBr, 5 CuJ, 6 CuCNS (alle in Pentan)

Katalytische Reaktionen mit Silbersalzen ○

7 AgCl, 8 AgBr, 9 AgJ, 10 AgCN, 11 AgCNS,

12 AgN, 13 AgOAc, 14 AgCO₃, 15 AgNO₃,16 Ag₂SO₄ (alle in Pentan); 17 Ag₂SO₄ in Äther

% Cyclopropane

Die Einstellung der für die Einschlebung notwendigen ekliptischen Konformation im Cyclohexylcarbenoid ist so erschwert, daß in Übereinstimmung mit den hier entwickelten Vorstellungen das Hydridverschiebungsprodukt gebildet wird.

Tab. 23

Reaktion	Δ/Δ
Photolyse	34
Bamf. Stv.	5.6
Ag_2SO_4 -K.	8.9
HgCl_2 -Kat.	10.9

E



Abhängigkeit des trans-cis-Verhältnisses der entstehenden Cyclopropane vom vermutlichen Energieinhalt E der Carbene bzw. Carbenoide

Bei allen Diazoalkanen mit β -Wasserstoff tritt die 2.1-Hydridverschiebung bei der katalytischen Zersetzung durch Metallsalze stark in den Vordergrund. Sehr auffällig ist, daß Kupfersalze, die sich bei der Katalyse der Diazoneoalkane als einschlebungswirksam erweisen, aus den Diazoalkanen mit β -Wasserstoff kaum noch Cyclopropanderivate entstehen lassen (Tabellen 18-21). Unter ihrem Einfluß werden fast ausschließlich Hydridverschiebungsprodukte gebildet. Sogar Zink- und Quecksilbersalze, die sich bei den Diazoneoalkanen als wenig einschlebungswirksam erweisen, fördern hier größere Cyclopropanausbeuten.

Diese Befunde und die Tatsache, daß Cu-Salze im Gegensatz zu den anderen Metallsalzkatalysatoren bei der Katalyse der Diazoneoalkane große Mengen an intermolekularen Produkten entstehen lassen, legt die Vermutung nahe, daß die Kupfercarbenoide unter den anderen aus Diazoalkanen und Metallsalzen erzeugten Carbenoiden eine gewisse Sonderstellung einnehmen.

5.3.3.4.2. Auswirkung auf die Alkylwanderung

Das α -C-Atom im Carbenoid ist positiv polarisiert. Bei den Kupfer- und Silbercarbenoiden dürfte nach den dargelegten Vorstellungen die auf das C-Atom entfallende positive Ladung geringer sein als z.B. bei den Zink- und Quecksilbercarbenoiden.

Dies sollte sich auch auf die Alkylwanderungsverhältnisse Methyl-/Äthyl- und Methyl-/Isopropylwanderung auswirken. Erwartet wird, daß sich mit der Festigung der Metall-Kohlenstoff-Beziehung und der damit verbundenen stärkeren Positivierung des C-Atoms die betrachteten Alkylwanderungskonkurrenzen sich in die Richtung der beim entsprechenden Carboniumion beobachteten Verhältnisse verlagern. Und zwar sollten Äthyl- und Isopropylwanderung durch zunehmende Positivierung des α -C-Atoms erleichtert werden. Diese Erwartungen werden bestätigt, wenngleich die gefundenen Werte ziemlich stark streuen. Das Methyl-/Isopropyl-Verhältnis beispielsweise beträgt bei Ag_2SO_4 -Katalyse in Pentan 31.0, bei CuCl 11.5, bei Hg Cl_2 4.1. Der Wert für die Protonenkatalyse mit $(\text{HSO}_4)^-$ beträgt 4.4. Nimmt man als Lösungsmittel für die Diazoverbindung statt Pentan Äther, dann verändern sich diese Werte teilweise recht beträchtlich. Ein systematischer Gang ist dabei aber nicht festzustellen.

5.3.4. Bildung intermolekularer Reaktionsprodukte

Auch die Bildung intermolekularer Reaktionsprodukte bei der Metallsalzkatalyse kann über die Carbenoid-Zwischenstufen erklärt werden.

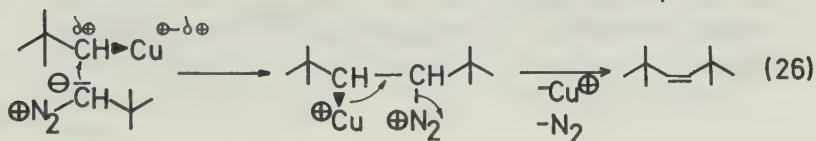
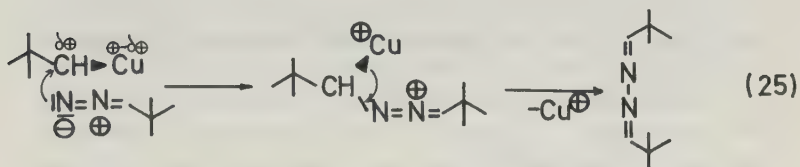
Bei der Untersuchung der Reaktionsprodukte des katalytisch zersetzten Diazoneopentans konnte bei Verwendung von Kupfersalzen und eines Palladiumkomplexes die Bildung von Di-tert.-butyläthylen und Pivalaldehydazin nachgewiesen werden. Die Tabelle 24 zeigt die aufgefundenen Verhältnisse:

Tabelle 24:

Katalyse von Diazoneopentan:Intermolekulare Reaktions-
produkte (Lösungsmittel: Cyclohexan)

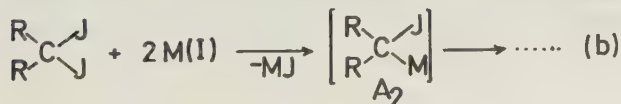
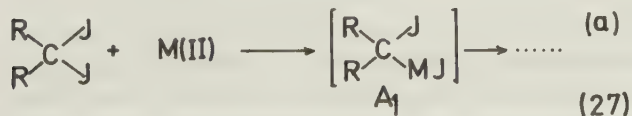
Katalysator	% C_5H_{10}	% $\begin{array}{c} \diagup \text{N=N} \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	% $\begin{array}{c} \diagup \text{C=C} \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$
CuJ	25.6	17.9	82.1
CuCl	14.5	30.0	70.0
Pd-Komplex		26.7	73.3

Für die Bildung der beiden Reaktionsprodukte seien
folgende Wege vorgeschlagen:



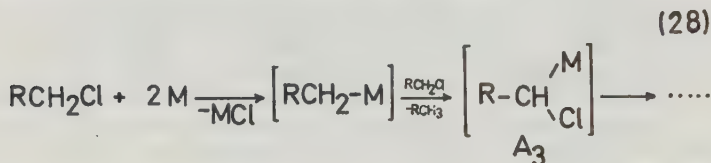
5.4. Metallsalzkatalyse der Diazoalkane und α -Eliminierung an Halogen- und gem. Dihalogenalkanen

Die Einwirkung von Metallen auf geminale Dihalogenide (z.B. Dijodide) wird üblicherweise durch folgendes Schema dargestellt (33)42b)49)51):

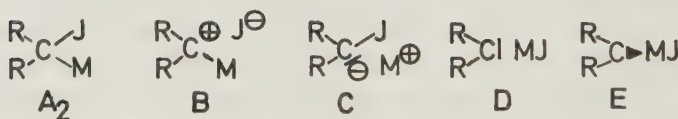


Über Untersuchungen an Dijodiden und Chloriden der gleichen Struktur, die auch die hier untersuchten Diazoneoalkane besitzen, wurde vor einiger Zeit berichtet 51).

Die Einwirkung von Metallen auf Halogenalkane kann man durch folgendes Schema wiedergeben:



Für die halogenhaltigen metallorganischen Zwischenverbindungen kann man verschiedene Extremfälle formulieren:



A_{1,2,3} = halogenhaltige Organo-Metallverbindungen

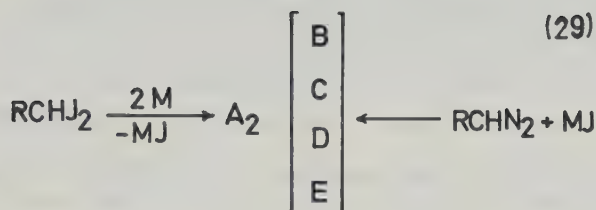
B = Metallocarbonium-Ion

C = halogenhaltiges Carbanion

D = Carben

E = modifiziertes Carben

Verschiedentlich ist vermutet worden, daß die α-Eliminierung von halogen durch Metalle zu den gleichen metallorganischen Zwischenstufen führe wie die metallsalz-katalysierte Diazoalkanzersetzung. Hiernach sollte folgendes Schema (29) Gültigkeit haben:



Es liegt daher nahe, die Ergebnisse der α -Eliminierung an 1.1-Dijodneoalkanen und der Zersetzung der 1-Diazoneoalkane durch Metalljodide miteinander zu vergleichen.

Die Jodide des Natriums, Lithiums und des Magnesiums reagieren nicht mit Diazoneoalkanen. Vergleiche mit der Eliminierung durch Natrium, Lithium und Magnesium sind daher nicht möglich. So stehen zu Vergleichszwecken nur die Ergebnisse der α -Eliminierung durch Kupfer und Zink, sowie der Diazoneoalkankatalyse durch Kupfer (I)- und Zink(II) jodid zur Verfügung. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 25 und 26 einander gegenübergestellt.

Es zeigt sich, daß nur für die α -Eliminierung durch Zink und die Diazoalkankatalyse durch Zinkjodid eine befriedigende Übereinstimmung gefunden wird. Diese besteht in

- a) einem ähnlichen Verhältnis von Cyclopropan zu Olefin
- b) ähnlichen Werten der Cyclopropan-Konkurrenzkonstanten.

Bei Cu bzw. CuJ weichen die Ergebnisse bezüglich der Verteilung der intramolekularen Reaktionsprodukte eklatant voneinander ab. Dagegen liegen die Cyclopropankonkurrenzkonstanten in der gleichen Größenordnung.

Vergleichende Betrachtungen über α -Eliminierungen an gem. Dijodiden und metalljodidkatalysierte Zersetzungen an Diazoalkanen

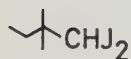


Tabelle 25 a

METALL	% C_6H_{12}	$\sum \Delta$	$\sum \equiv$	29/10
Na		99.0	1.0	1.44
Li		91.5	8.5	1.70
Mg		92.2	7.8	2.18
Zn		2.5	97.5	6.4
Cu		3.0	97.0	5.2

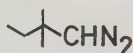


Tabelle 25 b

JODID	% C_6H_{12}	$\sum \Delta$	$\sum \equiv$	29/10
NaJ	keine Reaktion			
LiJ				
MgJ ₂				
^a ZnJ ₂	92.9	7.7	92.3	4.19
^a CuJ	10.2	46.1	53.9	4.79

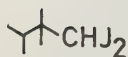


Tabelle 26 a

METALL	% C_7H_{14}	$\sum \Delta$	$\sum \equiv$	30/10
Na		99.0	1.0	0.74
Li		96.0	4.0	0.60
Mg		89.5	10.5	1.74
Zn		5.0	95.0	4.0
Cu		4.3	95.7	5.2

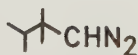


Tabelle 26 b

JODID	% C_7H_{14}	$\sum \Delta$	$\sum \equiv$	30/10
NaJ	keine Reaktion			
LiJ				
MgJ ₂				
^b ZnJ ₂	57.6	5.0	95.0	2.82
^c CuJ	8.7	45.5	54.5	1.50

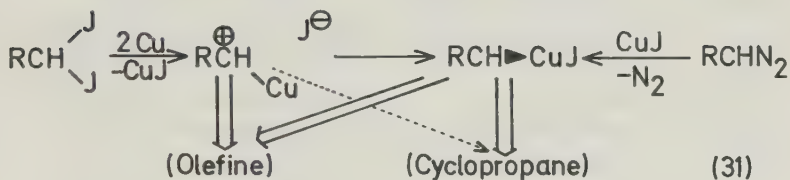
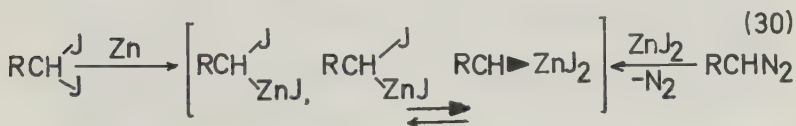
(Werte der Tabellen 25 a und 26 a nach W. Kirmse und G. Wächtershäuser)

a = in Methylcyclohexan
b = in Äther
c = in n-Pentan

Es kann daher festgestellt werden:

1. Die Bildung einer gemeinsamen Zwischenstufe bei der α -Eliminierung an geminalen Dijodiden durch Zink und der Diazoalkankatalyse durch Zinkjodid erscheint möglich (30).

2. Die Bildung einer gemeinsamen Zwischenstufe bei der α -Eliminierung an geminalen Dijodiden durch Kupfer und der Diazoalkankatalyse durch Kupferjodid erscheint nur in dem Maße möglich, in dem bei der α -Eliminierung Cyclopropane gebildet werden (31).



6. Thermolyse in protischen Lösungsmitteln

Die Thermolysen der Diazoalkane ohne Basenzusatz hatten immer wieder zu schlecht reproduzierbaren Ergebnissen geführt. Für die auftretenden Schwankungen wurden die Protonenspuren verantwortlich gemacht.

6.1. Thermolyse in Diglyme mit Octanolzusätzen

Daher wurden Versuche durchgeführt, in denen Diazoalkane in Medien thermisch zersetzt wurden, die einen definierten Protonengehalt aufwiesen. Solche Medien waren eine Reihe von Alkoholen und Diglyme, dem in unterschiedlichen Anteilen Octanol zugesetzt wurde.

Tabelle 27

Reaktionsmedium	% 	% 	% 	% 	% 	% 	2°/1°	CH ₃ /C ₂ H ₅
DGL + LiOCH ₃	16,3	72,5	Spur	0,5	10,7		0,68	
20 ml DGL	17,9	57,8	0,5	0,5	3,0	20,3	0,93	5,94
" + 2 µl Oc	19,0	47,8	1,1	1,1	5,6	25,4	1,17	3,96
" + 10 µl Oc	14,8	35,3	0,4	0,7	9,4	39,4	1,26	4,10
" + 20 µl Oc	16,4	50,0	0,5	0,6	6,0	26,5	0,98	4,17
" + 80 µl Oc	16,0	47,1	0,4	0,6	6,6	29,3	1,02	4,27
" + 800 µl Oc	18,1	51,2	0,6	0,7	5,6	23,8	1,06	3,95
20 ml Octanol	17,3	52,6	1,1	1,2	5,6	22,2	0,99	3,48

Reaktionstemperatur ca. 165 Grad C (Siedepunkt des Diglymes)

intramolekulare Reaktionsprodukte = 100

Oc = Octanol , DGL = Diglyme

In der Tabelle 27 sind die Ergebnisse der Thermolysen des 2.2-Dimethyl-1-diazobutans in Reaktionsmedien mit

unterschiedlichen Octanol-Zusätzen zusammengestellt.

Folgende Beobachtungen können gemacht werden:

1. Die Werte streuen relativ stark. Dies gilt vor allem für die Cyclopropanausbeuten und die Konkurrenzkonstanten, sowie für die Verhältniszahlen Methyl-/Äthylwanderung.

2. Die Cyclopropanausbeuten sind recht hoch und betragen bei der Thermolyse in reinem Octanol noch immer fast 70 %(!). Die Konkurrenzkonstanten liegen allesamt höher als bei der Bamford-Stevens-Reaktion und auch bei der Photolyse.

3. Der Anteil an 1-Olefinen ist in allen Fällen sehr klein und erreicht auch bei der Thermolyse in Octanol einen Wert von nur 2.3 % (Die Katalyse der Diazoverbindung durch Phenol führt zu 38.5 % 1-Olefinen).

Aufgrund dieser zunächst überraschenden Befunde lassen sich weitere Feststellungen treffen:

4. Hohe Cyclopropanausbeuten können auch dann erzielt werden, wenn man als Thermolysenmedium gewisse protische Lösungsmittel wählt. Die in Tabelle 28 zusammengefaßten Reaktionsergebnisse stützen diese Feststellung.

Die Abwesenheit bzw. das Auftreten nur geringer Mengen von 1-Olefinen bei Thermolysen ist kein Beweis dafür, daß das Reaktionsmedium protonenfrei ist.

6.2. Thermolyse in verschiedenen Alkoholen

Zur weiteren Erkundung des Verhaltens der Diazoalkane bei der Thermolyse in protischen Medien wurden Thermolysen in verschiedenen Alkoholen durchgeführt. In Tabelle 28 sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

Tabelle 28

Reaktionsmedium	C_6H_{12}	% 	% 	% 	% 	% 	% 	2°/1°	$\frac{CH_3}{C_2H_5}$
Octanol + Octanolat (1)	57.5	16.1	64.8	2.4	1.7	2.9	12.1	0.75	2.6
Octanol (2)		17.3	52.6	1.1	1.2	5.6	22.2	0.99	3.5
Carbitol (3)	86.4	17.3	25.0	1.8	1.6	10.5	43.8	2.08	3.7
B-Phenyläthanol (4)	75.7	15.0	18.7	1.5	1.3	11.5	52.0	2.41	4.1
Diäthylenglykol (5)	73.0	13.4	17.4	0.9	0.8	11.6	52.9	2.31	4.3
Benzylalkohol (6)	61.4	10.1	15.6	6.2	7.9	12.1	47.7	1.94	3.0
1.3-Propandiol (7)	48.9	5.9	16.5	11.8	13.1	11.4	41.3	1.07	2.4
Glykol (8)	38.5	3.9	12.8	11.8	14.4	10.8	36.3	0.92	2.2
Phenol (9)	43.2	0.7	3.1	17.8	20.4	10.9	47.1	0.68	2.4

jeweils 20 ml Alkohol (bzw. 20 g Phenol)
 Reaktionstemperaturen: Siedepunkte der Alkohole
 intramolekulare Reaktionsprodukte = 100

In der Reihenfolge 1 nach 9 nehmen die Cyclopropanausbeuten ab, während die Konkurrenzkonstanten von 1 nach 4 sehr deutlich ansteigen und dann nach 9 hin wieder stark abfallen.

Der Anteil an 1-Olefinen ist von 1 nach 5 praktisch konstant. Ab 6 nimmt er sprunghaft zu.

Das Verhältnis Methyl-/Äthylwanderung erreicht bei 5 ein Maximum.

Im Diagramm ist die Cyclopropanausbeute aufgetragen

1. gegen die korrigierte 2°/1°-Selektivität
2. gegen den Anteil an 1-Olefinen
3. gegen das Verhältnis Methyl-/Äthylwanderung.

6.3. Diskussion der Ergebnisse

Bei der Interpretation dieser zunächst sehr überraschenden Befunde sei an die Ergebnisse der Katalyse durch Kupfer- und Silbersalz erinnert. Die gegen die $2^\circ/1^\circ$ -Selektivität aufgetragenen Cyclopropanausbeuten der Silbersalzkatalysen ergaben, daß hoher Selektivität geringe Cyclopropanausbeuten entsprachen und umgekehrt. Dies wurde aus der Natur der carbenoiden Zwischenprodukte erklärt: Durch verschieden starke Positivierung des α -C-Atoms des Carbenoids sinkt oder steigt der Carben-Charakter des Teilchens. Sinkt er, so nehmen die Cyclopropanausbeuten ab, die Olefinausbeuten aus Alkylwanderung nehmen zu. Gleichzeitig steigen die $2^\circ/1^\circ$ -Konkurrenzkonstanten, da die Carbenoidteilchen zunehmende Selektivität zugunsten sekundärer CH-Bindungen aufweisen. Steigt der Carbencharakter, so gilt das Umgekehrte. So konnte man auch die Ergebnisse der Photolyse und der Thermolyse der Diazoverbindung in Gegenwart von Basen, sowie die Thermolysen der Tosylhydrazon-Lithiumsalze in Gegenwart von Basen mit dem Gang der Kurve vereinbaren.

Die in protischen Medien durchgeführten Thermolysen 1,2,3,4 (und 5) zeigen Reaktionsergebnisse, die denen der Silbersalz-Katalyse sehr ähneln.

1. Dem Anstieg der Selektivität entspricht ein Absinken der Cyclopropanausbeute.
2. Der Anteil der 1-Olefine an den Reaktionsprodukten ist gering.
3. Das Verhältnis Methyl-/Äthylwanderung ist hoch.

Es überrascht daher nicht, daß man die aus den Werten der Thermolysen 1-4 (Cyclopropanausbeute gegen Selektivität) erhaltene Kurve mit derjenigen verbinden kann, die man aus den entsprechenden Werten der Silbersalzkatalyse erhält.

Ab Reaktion 5 (Thermolyse in siedendem Diäthylenglykol) sinkt die $2^{\circ}/1^{\circ}$ -Selektivität der Cyclopropane plötzlich ab, während der Anteil der 1-Olefine rasch ansteigt. Gleichzeitig sinkt das Verhältnis Methyl-/Äthylwanderung. 1-Olefinanteil und Methyl-/Äthylwanderungsverhältnis nähern sich dem Wert, der auch durch Protonenkatalyse des Diazoalkans erhalten wird.

Diese unterschiedlichen, in den einzelnen Gruppen aber analogen Bilder seien tabellarisch in 5 Beispielen noch einmal einander gegenübergestellt (Tab.29):

Zersetzung des 2.2-Dimethyl-1-diazobutans:
Vergleich der Ergebnisse der Katalyse durch Silberbromid, der Protonenkatalyse durch Essigsäure und der Thermolysen in Glykol, Phenol und Carbitol

	AgBr Katalyse in Äther	Thermo- lyse in Carbitol	(COOH) ₂ Katalyse in Äther	Thermo- lyse in Glykol	Thermo- lyse in Phenol
	16.5	17.3	---	3.9	0.7
	27.1	25.0	---	12.8	3.1
	0.8	1.6	19.0	14.4	20.4
	50.0	43.8	51.6	36.3	47.1
	5.2	10.5	13.3	10.8	10.9
	0.4	1.8	16.1	11.8	17.8
	43.6	42.3	--	16.7	3.8
$2^{\circ}/1^{\circ}$	1.83	2.08	--	0.92	0.68
$\%$ 1-OLEFIN	1.2	3.4	35.1	26.2	38.2
$\frac{\text{CH}_3}{\text{C}_2\text{H}_5}$	9.1	3.7	2.4	2.24	2.35

überwiegend
carbenoid

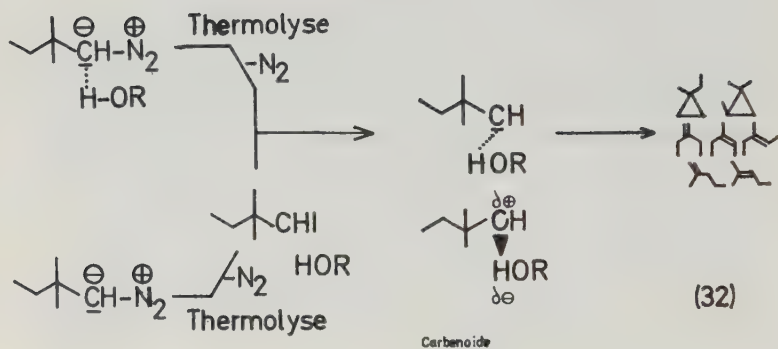
überwiegend
Protonenkatalyse

Aus den vorliegenden Befunden muß geschlossen werden, daß in den Reaktionsmechanismen der Thermolyse-Reaktionen 1 nach 4 (oder 5) sehr ähnliche Verhältnisse vorliegen wie bei der Metallsalzkatalyse (Silbersalze) des Diazoalkans. Die Rolle des Metalls hat hier vermutlich ein Hydroxylproton übernommen, das durch eine Art Wasserstoffbrückenbindung eine positive Polarisierung des Carbenkohlenstoffatoms bewirkt. Dieses Teilchen - ein Carbenoid - unterliegt dann allen schon bei der Metallsalzkatalyse beobachteten intramolekularen Folgereaktionen (Cyclopropanbildung, Olefinbildung).

Die Festigkeit der Beziehung zwischen dem katalysierenden Wasserstoffatom und dem Carbenkohlenstoffatom ist aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsergebnisse mit verschiedenen Alkoholen vermutlich von Fall zu Fall unterschiedlich. Möglicherweise beteiligt sich unter Einbeziehung des Sauerstoffatoms der Hydroxylgruppe auch das ursprüngliche α -Wasserstoffatom des Carben-C-Atoms am Reaktionsgeschehen. Hier sollten Versuche mit deuterierten Alkoholen Aufschluß geben können.

Zunächst noch offen bleiben muß die Frage nach dem ersten Schritt der Katalyse: Entweder beginnt sie mit dem Angriff des Hydroxylprotons auf das die Diazo-Gruppe tragende Kohlenstoffatom, oder das zunächst gebildete Carben wird anschließend durch die Hydroxylgruppe angegriffen.

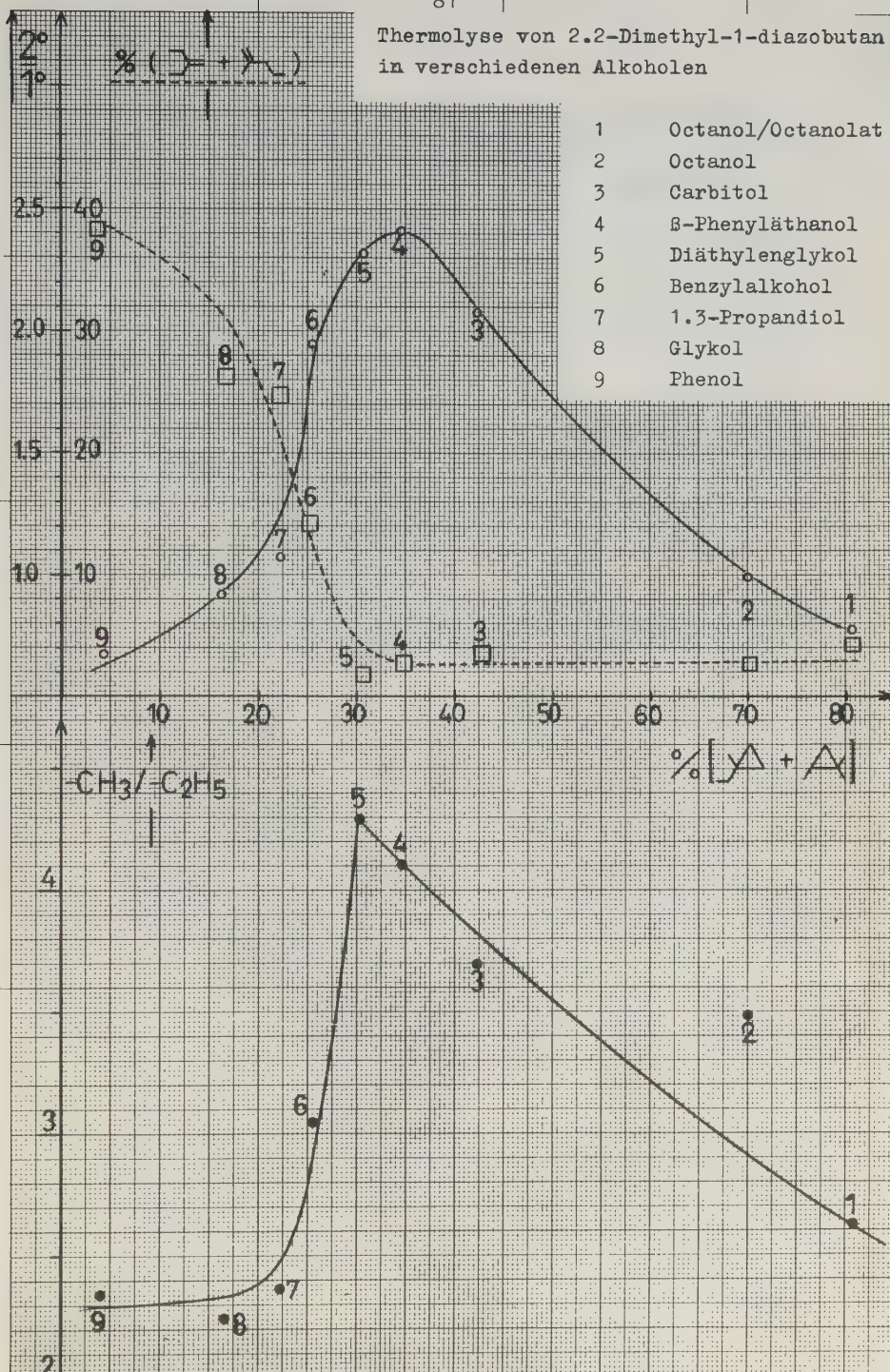
Das Reaktionsgeschehen mag folgendermaßen hypothetisch formuliert werden:



Die sich rasch ändernden Verhältnisse ab Reaktion 5 lassen sich einfach durch die zunehmende Überlagerung der carbenoiden Reaktion durch eine Carboniumionenreaktion erklären. Hierfür sprechen das Anwachsen der 1-Olefinanteile, die Senkung des Verhältnisses Methyl-/Äthylwanderung und die Abnahme der $2^{\circ}/1^{\circ}$ -Selektivität. Die Konkurrenzkonstante der Cyclopropane bei der Thermolyse in Phenol entspricht mit 0.68 den Werten, die z.B. auch bei der Thermolyse der Diazoverbindung in Diglyme in Gegenwart von LiOCH_3 gefunden werden.

Die unterschiedliche Reaktivität der Alkohole bei der protischen Diazoalkanthermolyse sollte in ihrer unterschiedlichen Acidität begründet sein. Jedoch sind auch sterische Einflüsse nicht auszuschließen.

Thermolyse von 2,2-Dimethyl-1-diazobutan in verschiedenen Alkoholen



7. Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse

7.1. Photolyse

Diazoalkane geben bei der Photolyse in inerten Lösungsmitteln inter- und intramolekulare Reaktionsprodukte.

Unter den intermolekularen Reaktionsprodukten werden Azine und substituierte Athylene ("Carbendimere") gefunden.

Unter den intramolekularen Reaktionsprodukten findet man hauptsächlich Cyclopropane und Olefine.

a) Zur Cyclopropanbildung

Die Werte der Konkurrenzkonstanten der Cyclopropane, die aus den Diazoneoalkanen III und IV hervorgehen, liegen über denen der Bamford-Stevens-Reaktionen der entsprechenden Tosylhydrazone.

Dieser Befund wird mit dem höheren Energieinhalt der photolytisch erzeugten Carbene erklärt (Annäherung an statistische Einschiebung).

Die relativen Cyclopropanausbeuten sind bei der Photolyse der Diazoneoalkane wesentlich niedriger als bei der Bamford-Stevens-Zersetzung der entsprechenden Tosylhydrazone. Dieser Befund wird dadurch erklärt, daß ein Teil der energiereichen Photolyse-Carbene unter Alkylwanderung reagiert.

Die Cyclopropanausbeuten bei der Photolyse der Diazoalkane mit β -Wasserstoff liegen über denen der Bamford-Stevens-Reaktion.

Dieser Befund wird dadurch erklärt, daß die Photolyse-Carbene die zur Einschiebungsreaktion (Cyclopropanbildung) notwendige ekliptische Anordnung leichter einstellen können.

Das trans-cis-Verhältnis isomerer Cyclopropane ist bei der Photolyse von Diazoalkanen kleiner als bei der Bamford-Stevens-Reaktion.

Begründet wird dieser Befund mit der leichteren Überwindbarkeit der sterischen Hinderung der cis-Cyclopropanbildung durch das energiereichere Photolysecarben.

b) Zur Olefinbildung

Die Olefinbildung bei der Photolyse von Diazoalkanen wird dadurch erklärt, daß die relativ hohe Aktivierungsenergie für die Alkylwanderung von energiereichen Carbenen leichter aufgebracht werden kann.

Die Olefinbildung bei der Photolyse der Diazoalkane mit β -Wasserstoff erfolgt durch 2.1-Hydridverschiebung. Alkylumlagerungen werden nur beim Cyclohexylcarben in Gestalt des Ringerweiterungsproduktes Cyclohepten festgestellt.

7.2. Thermolyse der Diazoalkane und der Tosylhydrazon-Lithium-Salze in Diglyme in Gegenwart von Basen

Die am 2.2-Dimethyl-1-diazobutan und dem entsprechenden Tosylhydrazon durchgeführten Versuche ergeben befriedigende Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Bamford-Stevens-Reaktion. Im einzelnen findet man hohe Cyclopropanausbeuten mit Konkurrenzkonstanten, die unter denen der Photolyse und im Bereich der Bamford-Stevens-Werte liegen.

7.3. Protonenkatalyse

Die Zersetzung der Diazoalkane durch Säuren führt zu inter- und intramolekularen Reaktionsprodukten.

Die Bildung intermolekularer Reaktionsprodukte wurde am Diazoneopentan studiert, wobei als Carbonsäuren u.a. Essigsäure und Trifluoressigsäure ausgewählt wurden. Als weitere Säuren dienten Alkohole und Thiophenol.

Die entstehenden Ester, Äther und Thioäther leiten sich formal von den primären Carboniumionen des Neopentylsystems oder/und den durch Wagner-Meerwein-Umlagerung entstandenen tertiären Carboniumionen des tert.-Amylsystems ab. man beobachtet auch Reaktionen mit völliger Retention des Neopentylsystems.

Bei der protonenkatalysierten Zersetzung des Diazoneopentans mit Gemischen aus Phenol und Thiophenol können auch "Kreuzungsprodukte" festgestellt werden.

Die intramolekularen Reaktionsprodukte der Protonenkatalyse setzen sich in der Hauptsache aus Olefinen zusammen. Daneben wird auch die Bildung von Cyclopropanen beobachtet.

Der Bildung der Olefine gehen bei der protonenkatalysierten Zersetzung der Diazoneoalkane Wagner-Meerwein-Reaktionen voraus.

Bei den Diazoalkanen mit β -Wasserstoff erfolgt die Olefinbildung aus den primären und den hieraus durch Wasserstoffverschiebung entstandenen sekundären bzw. tertiären Carboniumionen.

Von den möglichen Olefinen werden diejenigen bevorzugt gebildet, welchen die größere thermodynamische Stabilität zugeordnet werden kann. Kleine Abweichungen von dieser Regel werden diskutiert.

In den Diazoneoalkanen III und IV wird die Bildung von Methylwanderungsprodukten bevorzugt. Die Wanderung von Äthyl- und Isopropylgruppen ist unter den Bedingungen der Protonenkatalyse benachteiligt.

7.4. Metallsalzkatalysierte Zersetzung von Diazoalkanen

Die Zersetzung der Diazoalkane durch Metallsalze führt in vielen Fällen zur Bildung von Cyclopropanen und Olefinen, sowie zu intermolekularen Reaktionsprodukten.

Diazoneoalkane

Die relativen Cyclopropanausbeuten, die durch Zersetzung der Diazoneoalkane mit Kupfer- und Silbersalzen erzielt werden, sind verhältnismäßig hoch. Die Konkurrenzkonstanten der Cyclopropane, die aus den Diazoneoalkanen III und IV entstehen, liegen alle über dem statistischen Wert 1 und lassen die Selektivität der als "Carbenoide" formulierten Zwischenstufen zugunsten sekundärer und tertiärer CH-Bindungen erkennen. In beiden Systemen III und IV besteht eine Beziehung zwischen Cyclopropanausbeute und Selektivität bei der Einschiebung: Hoher Selektivität stehen geringe Cyclopropanausbeuten gegenüber.

Die Alkylwanderung und die damit verbundene Bildung gewisser Olefine wird als spezifische Eigenschaft der carbenoiden Zwischenstufen formuliert. Die Tendenz zur Begünstigung der Methylwanderung gegenüber Äthyl- bzw. Isopropylwanderung ist bei den Carbenoiden noch stärker ausgeprägt als bei den Carboniumionen.

Als intermolekulare Reaktionsprodukte werden aus Diazoneopentan durch Kupfersalzkatalyse Azin und Di-tert.-butyläthylen gebildet.

Diazoalkane mit β -Wasserstoff

Die aus diesen Diazoalkanen neben den Cyclopropanen hervorgehenden Olefine sind vor allem Produkte der 2.1-Hydridverschiebung. Das trans-cis-Verhältnis der Cyclopropane, die aus dem Diazoalkan V entstehen, ist im Vergleich zum Photolyse- und auch zum Bamford-Stevens-Ergebnis erhöht.

7.5. Thermolyse in protischen Lösungsmitteln

In einer Reihe von Alkoholen ergibt die Thermolyse von 2.2-Dimethyldiazobutan ein der Silbersalz-Katalyse recht ähnliches Produktverhältnis. Besonders fallen folgende Befunde auf :

Hohe Cyclopropanausbeuten (über 80 %);
geringe Anteile an 1-Olefinen, die sonst bei Protoneinfluß stark hervortreten;
hohes Verhältnis von Methyl- zu Äthylwanderung;
hohe Selektivität der Einschiebung (größer als 1).

Diese Befunde sprechen für die Entdeckung eines neuen Carbenoidtyps.

Unter den gleichen Bedingungen ergibt die Thermolyse in stärker sauren Alkoholen das Bild der Protonenkatalyse.

7.6. Schlußbetrachtung

Betrachtet man die Selektivität zugunsten sekundärer und tertiärer OH-Bindungen bei der Einschiebungsreaktion als Funktion des Energieinhalts der Carbene bzw. der Carbenoide, welche bei den verschiedenen Reaktionen der Diazoalkane postuliert werden, so ergibt sich das auf Seite 87 am Beispiel der Ergebnisse des 2.2-Dimethyl-1-diazobutans dargestellte Bild.

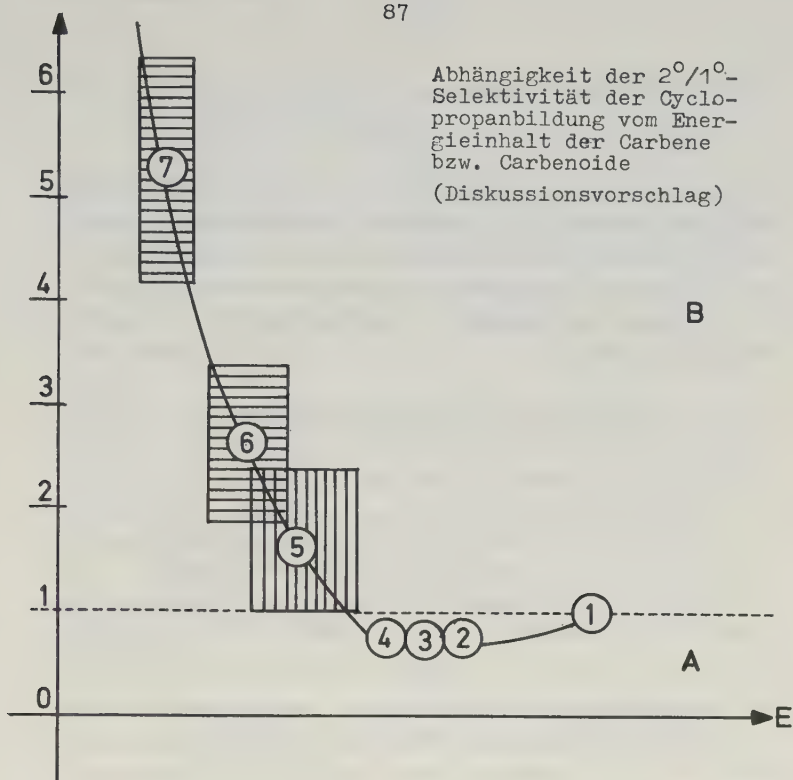


Tabelle 30

	Carben(oid)typen	2°/1°-Selekt.
1	Photolyse-Carben	0.91 - 0.96
2	Thermolyse-C. (Diazo)	0.66 - 0.73
3	Thermolyse-C. (TSH-Li-S.)	0.68 - 0.78
4	Bamford-Stevens-C.	0.77
5	Thermolysecarbenoide (in Alkoholen)	0.99 - 2.41
6	Ag-Salz-Carbenoide	1.83 - 3.28
7	Cu-Salz-Carbenoide	4.19 - 6.30

A = Bereich der scheinbaren Selektivität zugunsten primärer CH-Bindungen

B = Bereich der Selektivität zugunsten sekundärer CH-Bindungen

8. Experimenteller Teil

8.1. Darstellung der Diazoalkane

Die hier untersuchten Diazoalkane lassen sich über die N-Nitrosoharnstoffe¹⁸⁾ und über die Lithiumsalze der Tosylhydrazone darstellen. Der zweite Weg hat sich wegen der relativ leichten Zugänglichkeit der zur Darstellung der Tosylhydrazone benötigten Aldehyde als besser erwiesen.

8.1.1. Darstellung der Diazoalkane über die Lithiumsalze der Tosylhydrazone

8.1.1.1. Darstellung der Tosylhydrazone

9.3 g = 50 mM p-Toluolsulfonsäurehydrazid (Tosylhydrazin) werden in einem Methanol-/Eisessig-Gemisch (1:1) unter vorsichtigem Erwärmen gelöst. Nach Erkalten dieser Lösung werden 50 mM des Aldehyds⁹⁾⁵²⁾ zutropft. Man stellt dabei eine deutliche Temperaturerhöhung fest.

Nach mehrstündigem Stehen wird der Reaktionsmischung vorsichtig Wasser zugesetzt, bis die ersten Kristalle erscheinen. Im allgemeinen bedarf es zur vollständigen Kristallisation keiner weiteren Wasserzugabe. Man kann die Kristallisation jedoch durch weitere Wasserzugabe beschleunigen.

Das Reaktionsmedium Methanol/Eisessig bewährt sich auch in solchen Fällen, in denen die Tosylhydrazone schwer kristallisieren und sehr oft als Öle anfallen. Durch Anreiben mit einem Glasstab gelingt es dann meistens, die Kristallisation zu erzwingen.

Nach dem Absaugen werden die Tosylhydrazone gut gewaschen und anschließend mehrere Tage lang im Vakuum über P_{40} getrocknet. Die Ausbeuten sind meist quantitativ. Nach den Vorschlägen von Kirmse und Wächtershäuser⁹⁾ werden die Tosylhydrazone umkristallisiert. Es werden die gleichen Schmelzpunkte gefunden.

8.1.1.2. Darstellung der Lithiumsalze der Tosylhydrazone⁵³⁾

50 mM des scharf getrockneten Tosylhydrazons werden unter Stickstoff in 50 ml über LiAlH_4 getrocknetem Tetrahydrofuran gelöst. Unter Rühren und Eiskühlung wird die berechnete Menge einer selbst bereiteten Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan hinzugegeben. Gegen Ende der Zugabe fällt das Lithiumsalz voluminös aus.

Die Lösungsmittel werden zuerst am Rotavapor und dann an der Ölpumpe abgezogen. Dabei ist darauf zu achten, daß das Lithiumsalz nicht mit Feuchtigkeit in Berührung kommt und auch keinen höheren Temperaturen als 40 Grad ausgesetzt wird.

Die Lithiumsalze können bis zu ihrer Verwendung längere Zeit im Exsikkator über P_4O_{10} aufbewahrt werden.

8.1.1.3. Thermische Zersetzung der Tosylhydrazon-Lithiumsalze und Darstellung der Diazoverbindungen

Die thermische Zersetzung der trockenen Lithiumsalze erfolgt in einem Rundkolben, der mit zwei Kühlfallen verbunden ist. Der Ausgang der zweiten Kühlfalle ist mit einem Dreiweghahn verbunden, der wahlweise den Weg zur Ölpumpe oder zu einem Lösungsmittel-Vorratsgefäß öffnet.

Der das Lithiumsalz enthaltende Kolben wird nach Anlegen des Ölpumpenvakuums (0.3 - 0.5 Torr) im Ölbad vorsichtig erwärmt. Bei 50 - 60 Grad beginnen sich die ersten Tröpfchen des gelben Diazoalkans am oberen Rand der ersten Kühlfalle (-70 Grad) abzuscheiden. Die Zersetzungstemperatur soll 95 Grad nicht überschreiten. Die Diazoalkanbildung ist beendet, wenn sich am oberen Rand der Falle keine weiteren Tröpfchen mehr abscheiden.

8.1.1.4. Redestillation der Diazoalkane

Das Kühlbad der ersten Falle wird entfernt, so daß sich die am Grunde der Falle gesammelte flüssige Diazoverbindung langsam erwärmt, wobei sich ihre gelbe Farbe nach Orange hin vertieft. Die Temperatur des Kältebades der zweiten Falle liegt zwischen -40 und -50 Grad. Bei Raumtemperatur destilliert dann die Diazoverbindung im Ölpumpenvakuum ab und sammelt sich in der zweiten Falle.

Die für die katalytischen und photolytischen, sowie thermolytischen Versuche benötigten verdünnten Lösungen der Diazoalkane werden durch Aufkondensieren der gewünschten Lösungsmittel aus dem Vorratsgefäß auf die in der zweiten Falle befindliche Diazoverbindung hergestellt.

Nach Entfernung der Kältebäder wird die Anlage vorsichtig belüftet. Die Diazoalkanlösung kann nun zur Gehaltsbestimmung bzw. zur Weiterverarbeitung der Kühlfalle entnommen werden.

Bei allen Arbeitsgängen ist dafür zu sorgen, daß Feuchtigkeit ferngehalten wird.

8.1.1.5. Titration der Diazoalkane und Ausbeutenbestimmung

Die Diazoalkane können mit einer Lösung von Jod in Petroläther titriert werden. Man erhält im Falle der Diazoneoalkane einen scharfen Umschlag von Violett nach Farblos.

Enthalten die Diazoalkane mindestens ein β -Wasserstoffatom, so sind die zuerst entstehenden gem. Dijodide nicht beständig und eliminieren Jodwasserstoff. Es empfiehlt sich daher, während der Titration zur Verlangsamung der HJ-Eliminierung zu kühlen. Das Ende der Titration zeigt sich in diesen Fällen durch das Auftreten brauner Ausflockungen an.

Die Gehaltsbestimmung und die Kenntnis der Gesamtmenge

der Lösung erlauben auch die Angabe der Ausbeuten der Diazoalkandarstellung. Bezogen auf das jeweils eingesetzte Tosylhydrazon werden folgende Ausbeuten erhalten:

Diazoalkan	Ausbeute in Prozent
I	60 - 80
II	85 - 90
III	50 - 70
IV	65 - 70
V	75
VI	10 - 25
VII	ca. 50

8.2. Reinheit der Diazoalkane

Proben der Diazoalkane werden stets auf die Anwesenheit von Olefinen und Cyclopropanen überprüft.

Gibt man zu der Diazoalkanlösung eine definierte Menge eines geeigneten inneren Standards, so kann nach Zerstörung des Diazoalkans mittels gaschromatographischer Analyse der Verunreinigungsgrad bestimmt werden.

Zur Zerstörung der Diazoalkane eignet sich Jod, das nach folgendem Schema (33) reagiert¹⁸⁾:



Die ermittelten Werte für den Verunreinigungsgrad sind allerdings nur bei den Diazoneoalkanen einigermaßen zuverlässig. Die geminalen Dijodide, die aus den Diazoalkanen V - VII hervorgehen, sind unbeständig und spalten sofort Jodwasserstoff ab, der seinerseits eine Protonenkatalyse einleiten und dadurch einen höheren Verunreinigungsgrad vortäuschen kann. So ergibt die Katalyse einiger Diazoalkanlösungen durch Metallsalze in verschiedenen Fällen geringere Ausbeuten an bestimmten Olefinen als eine sogenannte Blindprobe der gleichen Diazoalkanlösung mit Jod.

In den nachstehenden Tabellen 31-36 sind die Ergebnisse solcher "Blindproben" zusammengefaßt. Obwohl

die einzelnen Werte aus den angedeuteten Gründen nicht unbedingt zuverlässig sind (die Verunreinigungsgrade sind eher geringer als größer), wird deutlich, daß die Diazoalkane im großen und ganzen als reine Substanzen vorliegen.

I	Zeit	C_5H_{10}					31
---	------	-------------	---	---	---	--	----

0 2.7 0.5 72.4 26.8 MCH Wertangabe in Prozent
15 h 9.8 1.7 42.4 55.9

II	Zeit	C_8H_{16}					32
----	------	-------------	---	---	---	--	----

0 3.7 Sp. 22.9 77.1 MCH
20 h 8.4 Sp. 49.2 50.8

III	Zeit	C_6H_{12}							33	
-----	------	-------------	---	---	---	---	---	---	----	--

0 2.6 0.9 0.7 4.4 58.9 26.3 8.8 MCH
15 h 8.4 0.4 0.5 5.2 60.3 26.0 7.6

IV	Zeit	C_7H_{14}								34
----	------	-------------	---	---	---	---	---	---	---	----

0 - Sp. Sp. Sp. Sp. Sp. Sp. Sp. n-Pentan
18 h 1.8 Sp. Sp. 1.2 Sp. Sp. 0.6 Sp.

V	Zeit	C_6H_{12}						35
---	------	-------------	---	---	---	---	--	----

0 8.7 Sp. - 35.5 64.5 MCH
15h 12.9 Sp. - 43.4 56.6

VI	Zeit	C_5H_{10}						36
----	------	-------------	---	---	---	---	--	----

0 - Sp. Sp. Sp. Sp. MCH
16 h 10.8 Sp. 49.3 27.0 23.7

MCH = Methylcyclohexan

8.3. Umsetzungen der Diazoalkane

8.3.1. Photolyse

Die Photolyse erfolgt in einem Mantelgefäß aus Solidex-Glas, in das ein Quarzgefäß eingeschliffen ist. Das Quarzgefäß enthält einen Quecksilberdampf-Hochdruck(HD)- oder Niederdruck(ND)-Brenner. (Bei Verwendung des ersteren muß eine zusätzliche Kühleinrichtung vorhanden sein.)

Die Anordnung dient gleichzeitig zum Auffangen der Diazoverbindungen, so daß diese von ihrem Entstehen aus den Tosylhydrazon-Lithium-Salzen ab mit der äußeren Atmosphäre nicht mehr in Berührung kommen. Sie sieht vor, daß die zur Verdünnung vorgesehenen Lösungsmittel auf die Diazoalkane aufkondensiert werden können. Ihre Ausmaße müssen daher so gewählt sein, daß sie bequem in ein Dewar-Gefäß hineinpaßt.

Der bei der Reaktion sich entwickelnde Stickstoff kann durch einen seitlichen Ansatz mit Hahn entweichen und volumetrisch bestimmt werden.

Will man unter Basenzusatz photolysieren, so kann die vorher eingebrachte Base (z.B. Li-tert.-butylat) in der beschriebenen Anordnung zunächst noch einmal sublimiert werden.

Die Reaktionen werden im allgemeinen unter äußerer Wasserkühlung bei Temperaturen zwischen 10 und 20 Grad durchgeführt.

Die Konzentrationen der Diazoalkane in den gewählten Lösungsmitteln betragen ca. 10-20 %.

Unter diesen Bedingungen liegen die Reaktionszeiten der Photolyse zwischen 15 und 20 Stunden.

Die Reaktionen werden bis zur völligen Zerstörung der Diazoalkane (Ende der N_2 -Entwicklung) fortgesetzt.

Die gaschromatographischen Analysen erfolgen direkt aus der Reaktionslösung ohne vorherige Destillation.

8.3.2. Thermolyse der Diazoalkane bzw. der Tosylhydrazon-Lithium-Salze

Die Diazoalkanlösung tropft aus einem kühlbaren Tropftrichter mit Druckausgleich in ein Gefäß (Dreihalskolben) mit siedendem, absolutem Diglyme, dem gegebenenfalls Alkoholate als Basen zugesetzt sind.

Die sich bildenden Kohlenwasserstoffe destillieren über eine Ätherbrücke ab und werden bei $-40 - -60^{\circ}\text{C}$ kondensiert. Nachgespült wird mit n-Pentan.

Die Reaktionen werden unter Stickstoff durchgeführt. Die Reaktionstemperatur beträgt ca. 165°C (Siedepunkt des Diglymes). Bei Basenzusatz wird deren Konzentration so gewählt, daß sie etwa das Fünffache der Diazoalkankonzentration beträgt. Umgesetzt werden jeweils etwa 10 ml einer 10-20 %igen Diazoalkanlösung.

Die gleiche apparative Einrichtung gilt für die Thermolyse der Diazoalkane in Gegenwart von Protonendonatoren, sowie für die Thermolyse der Lithiumsalze der Tosylhydrazone.

Die Li-Salze der Tosylhydrazone werden vorher in Diglyme gelöst (5 - 10 g Li-Salz in 20 ml Diglyme). Bei Basenzusatz beträgt deren Konzentration etwa das Fünffache der Li-Salz-Konzentration.

8.3.3. Bamford-Stevens-Reaktionen der Tosylhydrazone

Die apparative Anordnung ist die gleiche wie oben. Zwischen 8 und 12 g Tosylhydrazon werden in 20 ml Diglyme gelöst. Diese Lösung tropft zu siedendem Diglyme, in dem die fünffach molare Menge Na-Methylat, bezogen auf die Tosylhydrazone, gelöst ist. Nachgespült wird mit Cyclohexan bzw. Methylcyclohexan.

8.3.4. Thermolyse in protischen Lösungsmitteln

Die in Diglyme gelöste Diazoverbindung tropft in die vorgelegten, siedenden Alkohole. Jeweils werden 20 ml Alkohol vorgelegt.

8.3.5. Katalytische Zersetzungen durch Metallsalze und Protonen

zu analytischen Zwecken:

Die Reaktionen werden in kleinen Präparategläschen durchgeführt. Auf den im Gläschen befindlichen Katalysator (Metallsalz, Säure) werden bei äußerer Kühlung durch Eis einige Tropfen der Diazoalkanlösung aufpipettiert. Die Umsetzung setzt je nach Wahl des Katalysators sofort ein und verläuft mehr oder weniger stürmisch unter Stickstoffentwicklung. Im allgemeinen ist die Reaktion nach wenigen Minuten beendet.

Die Gläschen werden mit einem Kunststoffhütchen verschlossen und bis zur Analyse im Kühlschrank aufbewahrt.

Zur Überprüfung des Reinheitsgrades der Diazoalkanlösung wird eine Probe mit Jod oder Fumarsäurediäthylester umgesetzt.

zu präparativen Zwecken:

Zur präparativen Darstellung vor allem intermolekularer Reaktionsprodukte der Diazoalkane werden entsprechend größere Ansätze gewählt. Diesbezügliche Reaktionsbeschreibungen finden sich im Abschnitt über die präparative Darstellung einiger Substanzen.

8.4. Analysenmethodik

Die Analyse der Reaktionsprodukte der Diazoalkane enthaltenden Lösungen erfolgt mittels eines Gaschromatographen der Firma Perkin-Elmer, Typ F 6 .

Für die Analyse der niederen Kohlenwasserstoffgemische (Cyclopropane und Olefine der gleichen Summenformel) werden gepackte Säulen eingesetzt. In diesen Fällen dient Wasserstoff als Trägergas, ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor als Anzeigeprinzip.

Auch einige der intermolekularen Reaktionsprodukte, namentlich die niedrigsiedenden, können auf diese

Weise analysiert werden. Für höhersiedende Substanzen erweist sich jedoch die Verwendung einer Golay-Säule (1 G 3) als günstiger. In diesen Fällen dient als Trägergas Stickstoff, ein Flammenionisationsdetektor als Anzeigeprinzip.

8.5. Auswertung der Gaschromatogramme

8.5.1. Allgemeines

Die Auswertung der Gaschromatogramme und Umrechnung der Flächenwerte in prozentuale Anteile der einzelnen Reaktionsprodukte erfolgt nach der Näherungsformel Halbwertsbreite $\times$ Peak-Höhe. Ähnliche Wärmeleitfähigkeitswerte werden vorausgesetzt.

Korrektur der Flächenwerte bei Verwendung eines Flammenionisationsdetektors:

Die gefundenen Flächenwerte werden durch die Verbrennungswärmen der Substanzen bestimmt. Bei der Analyse von Gemischen aus Phenolaten und Thiophenolaten bedürfen die Flächenwerte einer Korrektur. Folgende Methode wird gewählt:

In einem Milliliter Pentan werden gelöst

40 l = 38,4 mg = 0,232 mM Neopentylphenolat

u. 40 l = 38,64mg = 0,2145mM Neopentylthiophenolat

Molverhältnis N-Phenolat/N-Thiophenolat = 1,08

Das aufgefundenene Flächenverhältnis beträgt 1,025 (Perkin-Elmer, 1 G 3, 130 Grad, 1,5 atü Stickstoff)

Der Korrekturfaktor für Neopentylphenolat beträgt

$1,08/1,025=1,05$.

Die in Tabelle 13 wiedergegebenen Werte sind bereits korrigiert.

8.5.2. Identifizierung der intramolekularen Reaktionsprodukte

Die intramolekularen Reaktionsprodukte der Diazoalkane konnten auf folgenden analytischen Säulen bei den angegebenen Bedingungen untersucht werden:

Diazoalkan	Chromatograph.Säule	H ₂ -Druck ^{+) (atü)}	Temper. ^{+) (Grad)}
I	4 m O-Säule	1.2	28
II	6 m TGL-Säule	1.5	45
III	4 m O- + 6 m TGL-Säule	2.4	30
IV	6 m TGL-Säule	1.5	35
V	6 m TGL-Säule	1.5	35
VI	6 m TGL-Säule	1.5	35
VII	2 m O-Säule	0.7	60

^{+) in engen Bereichen (± 0.2 atü, ± 5 Grad) variabel ohne Beeinträchtigung der Analysenergebnisse}

Die Identifizierung der Substanzen gelang auf folgenden Wegen:

Neoalkylsysteme I, II, III und IV

Für diese Systeme standen Vergleichsproben aus Reaktionen der α -Eliminierung bzw. der Tosylhydrazonzer-
setzung an den gleichen Alkylsystemen zur Verfügung⁹⁾⁵¹⁾.

System V (2-Äthyl-butylsystem)

Die Zuordnung der in den Gaschromatogrammen enthaltenen Peaks wurde den Ergebnissen der Tosylhydrazonzer-
setzung entsprechend getroffen. Nach der Hydrierung der Olefine durch einen Adams-Katalysator und H₂ wurden den bereits veröffentlichten⁹⁾ entsprechende Ergebnisse vorgefunden.

System VI (n-Amyl-System)

Folgende Retentionszeiten wurden für die einzelnen Produkte gefunden:

Äthylcyclopropan	9.1 min.
1-Penten	7.5 min.
tr.-2-Penten	8.6 min.
cis-2-Penten	9.2 min.

(Chromatographiebedingungen: 6 m TGL, 1.4 atü H₂
35 Grad)

Die Identifizierung von 1-Penten und der beiden cis-trans-isomeren 2-Pentene gelang mit authentischen Vergleichssubstanzen der Firma Th. Schuchardt.

Die Trennung des cis-2-Pentens vom Äthylcyclopropan gelang durch vorsichtiges Bromieren der Olefine. Benutzt wird dazu eine 5 %ige Bromlösung in Methylcyclohexan, gekühlt wird in Eis. Nach dieser Prozedur verschwinden im Gaschromatogramm die Olefine, der Cyclopropan-Peak bleibt dagegen erhalten. Als Bezugs-Standard diente Cyclohexan.

System VII (Cyclohexylmethyl-System)

Folgende Retentionszeiten wurden gefunden:

Methylenylcyclohexan	5.2 min.
1-Methylcyclohexen-(1)	6.25 min.
Cyclohepten	6.95 min.
Bicyclo(4.1.0)heptan	7.85 min.

(Chromatographiebedingungen: 2 m O, 0.7 atü H₂
60 Grad)

Alle Produkte konnten mit authentischen Substanzen verglichen werden.

8.5.3. Bestimmung der Ausbeuten an intramolekularen Reaktionsprodukten

Die Ausbeutebestimmung erfolgt mittels eines inneren Standards, der der Diazoalkanlösung im allgemeinen vor der Reaktion zugesetzt wird. Als innerer Standard eignen sich Kohlenwasserstoffe, die den entstehenden Kohlenwasserstoffen möglichst ähnlich sein sollen, aber eine genügend verschiedene Retentionszeit besit-

zen müssen.

Die Dosierung eines Standards richtet sich nach der Konzentration des Diazoalkans. Enthält ein Volumen beispielsweise 98 mg Diazoneopentan, so kann es nach dessen Zersetzung und bei vollständiger Eliminierung des Stickstoffs maximal 70 mg Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung C_5H_{10} enthalten. Da vermutlich drei isomere Kohlenwasserstoffe dieser Zusammensetzung (1.1-Dimethylcyclopropan, 2-Methylbuten-(1) und 2-Methylbuten-(2)) entstehen werden, wird man zwischen 20 und 30 mg eines geeigneten inneren Standards (in diesem Fall 2.3-Dimethylbutan) hinzugeben.

Die Berechnung der bei den einzelnen Umsetzungen erzielten Ausbeuten erfolgt durch Vergleich der Peak-Flächen der Gaschromatogramme.

Für die einzelnen Systeme haben sich nachstehend aufgeführte Kohlenwasserstoffe als geeignete Standardzusätze erwiesen:

Diazoalkan	I	2.3-Dimethylbutan
	II	Cyclohexan
	III	Cyclohexan
	IV	2.3-Dimethylbutan
	V	n-Pentan
	VI	Cyclohexan

8.5.4. Ausbeuten an intermolekularen Reaktionsprodukten

Intermolekulare Reaktionsprodukte wurden nur im Neopentylsystem untersucht.

8.5.4.1. Produkte aus Photolyse und Cu-Salz-Katalyse

Als intermolekulare Produkte wurden identifiziert:

Pivalaldehyd-Azin: $(H_3C)_3CCH=N-N=CHC(CH_3)_3$

Die Substanz wurde durch Einspritzen einer authentischen Vergleichssubstanz⁵⁴⁾ nachgewiesen.

trans-Di-tert.-butyläthylen

Die Substanz wurde nachgewiesen

- a) durch Einspritzen einer authentischen Vergleichssubstanz, die uns dankenswerterweise von Herrn Prof. Dr. R. Criegee, Karlsruhe, zur Verfügung gestellt wurde, und
- b) durch präparative Abtrennung des Olefins. Die IR-Spektren der Vergleichsprobe und des abgetrennten Olefins stimmten überein.

Für die beiden intermolekularen Reaktionsprodukte wurden folgende gaschromatographischen Retentionszeiten ermittelt:

Pivalaldehyd-Azin	26.0 min. (Cyclohexan 5.4 min.) (6 m O-Säule, 2.7 atü H ₂ , 160 °C)
trans-Di-tert.-butyläthylen	9.8 min. (Cyclohexan 6.9 min.) (6 m O-Säule, 2.7 atü H ₂ , 135 °C)

Die Isolierung des trans-Di-tert.-butyläthylens erfolgte in einem präparativen Gaschromatographen (Eigenbau) auf einer 2-m-Siliconölsäule (O) bei 80 Grad (Trägergas: Helium). Die Abtrennung erfolgte aus einer Pentanlösung, in der das Diazoneopentan mit CuJ zersetzt worden war.

8.5.4.2. Produkte aus der Zersetzung durch Carbon-säuren, Phenol, Methanol und Thiophenol

Als intermolekulare Reaktionsprodukte wurden Ester, Äther und Thioäther nachgewiesen. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleichssubstanzen, die nach ihrer Darstellung NMR-spektrometrisch identifiziert wurden.

Folgende Retentionszeiten wurden unter den angegebenen Bedingungen ermittelt (zu Vergleichszwecken sind die Retentionszeiten einiger anderer Substanzen unter den gleichen Bedingungen mit aufgeführt):

Säure	Rest R	Chromatographiebedgn.							
CF_3COOH	$\text{CF}_3\text{COO}-$	1 G 3, 70°C, 1.5 atü N ₂ (140 ml/min.)			6.5	7.38	7.65		
		6 m Silikonsäule (Eigenbau) 120°C, 2.5 atü H ₂						14.1	16.4
CH_3COOH	$\text{CH}_3\text{COO}-$	1 G 3, 70°C, 1.5 atü N ₂						7.35	7.10 18.85
		2 m A + 2 m K, 65°C 120 ml H ₂ /min.	1.60	1.95	2.30	5.95	24.8	22.8	
CH_3OH	$\text{CH}_3\text{O}-$	4 m A, 90°C, 0.4 atü H ₂	3.60	4.30	4.92	12.0	8.5	13.9	
Ph-OH	Ph-O-	1 G 3, 140°C, 1.5 atü N ₂ (140 ml/min.)					9.0	9.95	
Ph-SH	Ph-S-	1 G 3, 140°C, 1.5 atü N ₂					20.8	18.5	

- +) als Vergleichssubstanz zugesetzt
- .) Lösungsmittel bzw. Standard
- Umsetzung von Diazoneopenten mit Säuren
- Retentionszeiten der Reaktionsprodukte
in Minuten

- 8.6. Präparative gaschromatographische Abtrennung einiger Estergemische aus der protonenkatalysierten Zersetzung von Diazneopentan mit Essigsäure und Trifluoressigsäure

Präparative Ansätze:

20 ml Diazneopentanlösung in Cyclohexan (2.19 g Diazneopentan) tropfen zu einer Lösung von 2.53 g Essigsäure in 10 ml Cyclohexan (ca. 40 mM HOAc)

20 ml Diazneopentanlösung in Pentan (1.89 g Diazneopentan) tropfen zu einer Lösung von 2.5 g Trifluoressigsäure in 10 ml Pentan

Die Estergemische wurden in einem präparativen Gaschromatographen (Eigenbau) abgetrennt (O-Säule, Helium als Trägergas). Die Arbeitstemperaturen betrugen für die Acetate 80 Grad, für die Trifluoracetate 60 Grad.

Quantitative Bestimmung der Estergemische durch Auswertung der NMR-Spektren:

Die Ergebnisse der Auswertung der Gaschromatogramme und der NMR-Spektren werden miteinander verglichen. Folgende Verhältnisse werden gefunden:

	<u>NMR</u>	<u>GC</u>
Neopentylacetat	20.6 %	20.3 %
t-Amylacetat	79.4 %	79.7 %
Neopentyltrifluoracetat	12.5 %	19.5 %
t-Amyltrifluoracetat	87.5 %	81.5 %

Das NMR-Spektrum der gemischten Trifluoracetatester ist quantitativ schlecht auswertbar.

8.7. Darstellung einiger Vergleichssubstanzen

Pivalaldehyd-Azin

Die Substanz wird durch Umsetzen äquivalenter Mengen Pivalaldehyd und Hydrazin-Hydrat erhalten⁵⁴). Das Azin ist farblos. Die weißen Kristalle schmelzen bei 79 °C (Lit.: 79°C)

Neopentyltrifluoracetat

Der Ester wird aus Neopentanol und Trifluoressigsäureanhydrid in Pyridin hergestellt und gaschromatographisch gereinigt.

In 50 g Pyridin läßt man 28 g Trifluoressigsäureanhydrid eintropfen. Zu dieser Lösung tropft unter Rühren bei Zimmertemperatur eine Lösung von 13 g Neopentanol in 15 g Pyridin. Nach Beendigung der Zugabe läßt man noch 5 Stundeniterrühren, versetzt anschließend mit 0.5 l Wasser und trennt die organische Phase ab. Anschließend wird noch dreimal mit je 50 ml Äther ausgeschüttelt.

Destilliert wird über eine 60 cm lange, mit Raschig-Ringen gefüllte Kolonne.

Ausbeute: 14.8 g = 86 % d.Th., Kp.: 100 - 101.5 °C

NMR-Spektrum: s.Tabelle

tert.-Amyltrifluoracetat

Der Ester wird aus tert.-Amylalkohol und Trifluoressigsäureanhydrid in Pyridin dargestellt und gaschromatographisch gereinigt. Die Arbeitsvorschrift gleicht derjenigen zur Herstellung des Neopentylesters.

Ausbeute: 12.0 g = 70 % d.Th., Kp.: 104 - 105 °C

NMR-Spektrum: s.Tabelle $n_D^{20} = 1.3471$
(Lit.: 1.3469⁵⁵)

Neopentylacetat

Der Ester wird aus Neopentanol und Acetanhydrid in Pyridin dargestellt⁶⁰). Kp.: 126 °C, NMR-Sp. s.Tab.

tert.-Amylacetat

Die Darstellung des Esters erfolgt aus tert.-Amylalkohol und Acetanhydrid⁵⁶⁾. Kp.: 124 °C, NMR-Spektrum s. Tabelle.

Neopentylmethyläther

läßt sich in einfacher Weise aus Natriumneopentylat und Methyljodid darstellen⁵⁷⁾.

Kp.: 70.5 - 72 °C, NMR-Spektrum: s. Tabelle

tert.-Amylmethyläther

kann in gleicher Weise aus Natrium-tert.-amylat und Methyljodid hergestellt werden.

Kp.: 84 - 86 °C, NMR-Spektrum: s. Tabelle

Neopentylphenyläther

läßt sich durch Einwirkung eines Gemisches aus Kaliumneopentylat und Neopentanol auf Brombenzol in Dimethylsulfoxid herstellen⁵⁸⁾.

Kp.: 83-85 °C (12 Torr)

NMR-Spektrum stimmt mit Literaturangabe⁵⁹⁾ überein; s. Tabelle

tert.-Amylphenyläther

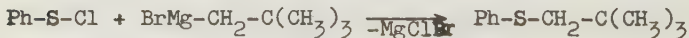
läßt sich nach dem gleichen Prinzip⁵⁸⁾ aus tert.-Amylalkohol, seinem Kaliumsalz und Brombenzol synthetisieren.

Kp.: 73-74 °C (12 Torr) (Lit.-Angabe⁶¹⁾: 104-105 °C bei 28 Torr)

NMR-Spektrum: s. Tabelle

Neopentylthiophenolat

läßt sich aus Phenylsulfenylchlorid und der Grignard-Verbindung aus Neopentylbromid und Magnesium darstellen:



Eine Lösung von 38 g Phenylsulfenylchlorid (ca. 0.25 M) in 100 ml Äther tropft unter starkem Rühren und intensiver Kühlung in eine äquivalente ätherische Lösung der Neopentylbromid-Grignard-Verbindung. Die Aufarbei-

tung nach der Behandlung des Reaktionsgemisches mit kalter, verdünnter Schwefelsäure fördert den Thioäther in mäßiger Ausbeute (ca. 30 %)

Kp.: 113°C (18 Torr), NMR-Spektrum: s. Tabelle

tert.-Amylthiophenolat

wird aus Phenylsulfenylchlorid und der Grignard-Verbindung aus Magnesium und tert.-Amylchlorid dargestellt (gleicher Ansatz wie beim Neopentylthiophenolat).

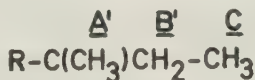
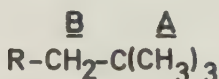
Kp.: 104 °C (18 Torr) (Lit.-Angabe⁶²): 96-98 °C (9 Torr)

NMR-Spektrum: s. Tabelle

NMR-Daten einiger Vergleichssubstanzen: (J-Werte)

Neopentylderivate

<u>R</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>R</u>	Intens.
CF ₃ COO-	8.97 s	5.87 s	-	9:2
CH ₃ COO-	9.14 s	6.30 s	8.09 s	9:2:3
CH ₃ O-	9.12 s	7.16 s	6.75 s	9:2:3
Ph-O-	9.02 s	6.60 s	3.05 s	9:2:3
Ph-S-	9.03 s	7.25 s	2.88 s	9:2:3



tert.-Amylderivate

<u>R</u>	<u>A'</u>	<u>B'</u>	<u>C</u>	<u>Kpl</u>	<u>R</u>	Intens.
CF ₃ COO-	8.56 s	8.19 q	9.16 t	4		6:2:3
CH ₃ COO-	8.58 s	8.21 q	9.11 t	4	8.08 s	6:2:3:3
CH ₃ O-	8.93 s	8.61 q	9.17 t	4	6.92 s	6:2:3:3
Ph-O-	8.81 s	8.38 q	9.03 t	4	2.82 m	6:2:3:5
Ph-S-	8.85 s	8.54 q	9.04 t	4	2.71 m	6:2:3:5

Kpl=Kopplungskonstanten in Hertz

s=Singulett, q=Quadruplett, t=Triplet, m=Multiplet

Die Protonen B' und C zeigen zusätzliche Aufspaltung

9. Literaturnachweis

- 1) H.Zollinger, "Azo and Diazo Chemistry", Interscience Publishers, New York u. London (1961)
- 2) W.Kirmse, "Carbene Chemistry", Academic Press, New York u. London (1964)
- 3) G.S'.Hammond in ²⁾
- 4) H.M.Frey in ²⁾
- 5) a) W.v.E.Doering u. P.LaFlamme, JACS 78, 5447 (1956)
b) W.v.E.Doering, R.G.Laughlin, R.G.Buttery u. D.K.R.Chaudhari, JACS 78, 3224 (1956)
- 6) D.B.Richardson, M.C.Simmons u. I.Dvoretzky, JACS 82, 5001 (1960) u. JACS 83, 1934 (1961)
- 7) B.S.Rabinovitch u. D.W.Setser, JACS 83, 750 (1961)
- 8) W.R.Bamford u. T.S.Stevens, J.Chem.Soc. 1952, 4735
- 9) W.Kirmse u. G.Wächtershäuser, Tetrahedron 22, 63 (1966)
- 10) L.Friedman u. H.Shechter, JACS 81, 5512 (1959)
- 11) J.W.Powell u. M.C.Whiting, Tetrahedron 12, 168 (1961)
- 12) H.Philip u. J.Keating, Tetrahedron Letters 1961, 523
- 13) H.Becker, "Elektronentheorie organisch-chemischer Reaktionen", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1961
- 14) a) L.Wolff, Ann. 325, 129 (1902)
Ann. 394, 23 (1912)
b) W.E.Bachmann u. W.S.Struve in "Organic Reactions", Bd I, S.38, Wiley, New York 1942
c) B.Eistert, "Neuere Methoden der org.Chemie", Verlag Chemie, Weinheim 1949
d) R.Huisgen, Angew. Chemie 67, 439 (1955)
e) V.Franzen, Chem.Ztg. 81, 359 (1957)
f) F.Weygand u. H.J.Bestmann, Angew.Chemie 72, 535 (1960)

- 15) a) H.M.Frey u. I.D.R. Stevens,
 J.Chem.Soc. 1965, 3101
 b) E.Schmitz, D.Habisch u. A.Stark,
 Angew. Chemie 75, 723 (1923)
- 16) W.Haebler, Diplomarbeit, Marburg 1966
- 17) H.Reimlinger, Ber. 97, 339 (1964)
- 18) K.Horn, Diplomarbeit, Marburg 1966
- 19) R.Huisgen u. C.Rüchardt, Ann. 601, 1 (1956)
- 20) a) G.Wagner, S.Moycho u. F.Zienkowski,
 Ber. 37, 1032 (1904)
 b) M.Bredt-Savelsberg, Ber. 56, 554 (1923)
 c) G.M.Komppa u. G.A.Nyman, Ann.535, 252 (1938)
- 21) P.S.Skell u. J.Starer, JACS 82, 2971 (1960)
- 22) M.S.Silver, JACS 84, 3963 (1962)
- 23) a) J.A.Smith, H.Shechter, J.Bayless u.
 L.Friedman, JACS 87, 659 (1965)
 b) J.Bayless, L.Friedman, J.A.Smith, F.B.Cook u.
 H.Shechter, JACS 87, 661 (1965)
 c) J.Bayless, F.D.Mendicino u. L.Friedman,
 JACS 87, 5790 (1965)
- 24) a) A.T. Jurewicz, J.H.Bayless u. L.Friedman,
 JACS 87, 5788 (1965)
 b) A.T. Jurewicz u. L. Friedman, JACS 89,
 149 (1967)
- 25) J.Roberts u. R.H.Mazur, JACS 73, 2512 (1951)
- 26) H.C.Brown u. R.S.Fletcher, JACS 72, 1223 (1950)
 75, 10 (1953)
- 27) A.Nickon u. N.H.Werstiuk
 JACS 88, 4543 (1966)
- 28) R.H.Shapiro, J.H.Duncan u. J.C.Copton,
 JACS 89, 471 (1967)
- 29) D.W.Adamson u. J.Kenner, J.Chem.Soc. 1935, 286
- 30) J.F.Bunnet u. W.D.Merritt, Jr.,
 JACS 79, 5967 (1957)

- 31) D.J.Curtin u. S.M.Gerber, JACS 74, 4052 (1952)
- 32) M.F.Dull u. F.G.Abend, JACS 81, 2588 (1959)
- 33) G.Wittig u. K.Schwarzenbach, Ann. 650, 1(1962)
G.Wittig u. F.Wingler, Ann. 656, 18(1962) und
Ber. 97, 2139(1964)
- 34) W.Roth, Ann. 671, 10 (1964)
W.v.E.Doering u. W.Roth, Tetrahedron 19, 715 (1963)
- 35) E.Vogel, W.Wiedemann, H.Kiefer u. W.Harrison,
Tetrahedron Letters 1963, 673
- 36) R.E.Rincock u. J.J.Wells, J.Org.Chem. 29,
965 (1964)
- 37) a) W.Kirmse und M.Kapps, Angew.Chem. 77,
679 (1965)
b) W.Kirmse, M.Kapps u. R.B.Hager,
Ber. 99, 2855 (1966)
- 38) Eu.Müller et al., Z.Naturforschung 156, 753 (1960)
Ann. 661, 38 (1963)
662, 38 (1963)
675, 63 (1963)
Tetrahedron Letters 1963, 1047 u.
1501
1964, 1525
- 39) H.Hoberg, Angew.Chemie 73, 114 (1961)
Ann. 656, 1(1962)
15(1962)
- 40) W.v.E.Doering u. H.Prinzbach, JACS 78, 4496(1956)
- 41) H.M.Frey, JACS 80, 5005 (1958)
- 42) a) H.E.Simmons u. R.D.Smith, JACS 80, 5323(1958)
81, 4256(1959)
b) H.E.Simmons u. E.P.Blanchard,
JACS 86, 1337, 1347 (1964)
- 43) G.Emswiler, C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 183,
665 (1926)
- 44) G.L.Closs u. L.E.Closs, Angew.Chem. 74, 431(1962)

- 45) L.Hellerman u. R.L.Garner, JACS 57, 139 (1935)
- 46) W.Kirmse u. M.Buschhoff, Angew.Chem. 77, 681 (1965)
- 47) W.Kirmse u. D.Graßmann, Ber. 99, 1746 (1966)
- 48) E.T.McBee, G.W.Calundann u. T.Hodgins,
J.Org.Chem. 31, 4260 (1966)
- 49) D.E.Applequist u. H.Babad, J.Org.Chem. 27, 288 (1962)
- 50) R.K.Armstrong, J.Org.Chem. 31, 618 (1966)
- 51) W.Kirmse u. G. Wächtershäuser,
Tetrahedron 22, 73 (1966)
- 52) G.Stork u.S.R.Dowd, JACS 85, 2179 (1963)
- 53) G.M.Kaufman, J.A.Smith, G.G.Vander Stouw u.
H.Shechter, JACS 87, 935 (1965)
- 54) A.Richard, Ann.Chim. et Phys.(8), 21, 373
- 55) A.Moffat u. A.Hunt, JACS 80, 2985 (1958)
- 56) Oddo, Gaz.Chim.It. 41 I, 289
- 57) F.C.Whitmore, E.L.Wittle u. A.H.Popkin,
JACS 61, 1589 (1939)
- 58) M.Sahyun u. D.J.Gram, Org.Synth. 45, 89 (1965)
- 59) J.Seyden-Penne, A. Habert-Somny u. A.M.Cohen,
Bull.soc.chim.France 1965, 700
- 60) Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften,
Berlin 1964
- 61) M.F.Shostakovskij, E.P.Gracheva u. N.K.Kul'bovskaja,
Zhur.Obshchej.Khim. 28, 2341 (1958), C.A. 53, 3124 h
(1959)
- 62) N.K.Kul'bovskaja, E.P.Gracheva u. M.F.Shostakovskij,
ibid. 30, 81-86 (1960)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Januar 1965 bis zum März 1967 im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. W. Kirmse am Institut für Organische Chemie der Philipps-Universität in Marburg ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. Kirmse schulde ich Dank für die Anregung zu dieser Arbeit und für stets freundlich gewährte fachliche und persönliche Unterstützung.

Lebenslauf

Ich wurde am 21. August 1936 in Waltershausen/Thür. als Sohn des in Eschwege tätigen Steuerbeamten Georg Horn und seiner Ehefrau Hilde geb. Hopf geboren.

Durch kriegsbedingte Umstände, insbesondere durch den Kriegstod meines Vaters im Januar 1943, verbrachte ich meine Kindheit abwechselnd in Eschwege und in Waltershausen. In beiden Städten besuchte ich auch die Grundschule.

Vom Herbst 1946 bis zum Frühjahr 1956 besuchte ich in Eschwege die Friedrich-Wilhelm-Schule, die ich mit dem Abitur verließ.

Seit 1956 habe ich in Marburg zunächst allgemeine Naturwissenschaften und schließlich Chemie studiert. Am 15. Mai 1962 legte ich die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und am 15. Dezember 1964 das Diplom-Chemiker-Hauptexamen ab. Das Diplom erhielt ich am 15. Februar 1966.

Während meiner Studentenzeit gehörte ich zwei Jahre lang dem Allgemeinen Studentenausschuß, sowie verschiedenen anderen Gremien und Ausschüssen der Philipps-Universität Marburg an.

